

Beiträge zum Mechanismus radikalischer
Umlagerungen unter Aryl-Wanderung

Helmut Trautwein

=

1964

BEITRÄGE ZUM MECHANISMUS RADIKALISCHER

UMLAGERUNGEN UNTER ARYL-WANDERUNG

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
HELMUT TRAUTWEIN
aus
Bad Wörishofen

1963



Berichterstatter:

1. Priv.-Doz. Dr. Christoph RÜCHARDT
2. Prof. Dr. Rolf HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 19.FEB. 1964

Meinen lieben Eltern
und meiner lieben Frau
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Priv.-Doz. Dr. Christoph RÜCHARDT

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom November 1960 bis September 1963 angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für sein mir jederzeit entgegengebrachtes Interesse und seine hilfreiche Unterstützung sowie für die Gewährung vorzüglicher Arbeitsbedingungen meinen herzlichen Dank sagen.

Herrn Professor Dr. Rolf HUISGEN,

Direktor des Instituts für Organische Chemie, schulde ich Dank für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

Frau Dr. Marjorie Caserio, Frau Hannelore Dove und Herrn Dr. Helmut Walz danke ich für die Ausführung der Kernresonanzanalysen, Herrn Dr. Adolf Schöntag und Herrn Diplomphysiker Dietrich Fromm für die spektroskopische Untersuchung der Magnesiumproben.

Schließlich sei den Damen und Herren des physikalischen und mikroanalytischen Labors sowie all jenen gedankt, die das Gelingen der Arbeit materiell und ideell unterstützten.

INHALTSVERZEICHNIS

<u>THEORETISCHER TEIL</u>	1
<u>I. Einleitung</u>	1
1. Allgemeines über 1.2-Umlagerungen	1
2. 1.2-Radikalumlagerungen	1
3. Stereochemie der Radikale	7
<u>II. Problemstellung</u>	8
<u>III. Darstellung und peroxydkatalysierte Decarbonylierung von racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd</u>	10
1. Synthese des racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds	10
2. Retentionsnachweis bei der photolytischen ARNDT-EISTERT-Synthese	14
3. Diskussion der kernmagnetischen Resonanzspektren	16
4. Decarbonylierung von racem. 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd	22
5. Decarbonylierung von D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd	31
<u>IV. Über das Auftreten von Radikalen bei der Bildung von subst. β-Aryl-isobutyl-magnesiumchloriden</u>	33
1. Bildungsweise und Konstitution der Grignard-Verbindung	34
2. Zum Mechanismus der Umlagerungsreaktion	36
3. Zum Auftreten von Radikalen bei der Grignard-Reaktion	39
<u>V. Wanderungsverhältnisse bei der KHARASCH-Reaktion von β-Aryl-isobutylchloriden</u>	42
1. Die KHARASCH-Reaktion und die vorgeschlagenen Mechanismen	42
2. KHARASCH-Reaktion subst. β -Aryl-isobutylchloride	46
3. Ableitung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten	51
4. Diskussion	54

I. Synthese von racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd

	55
1. 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure	55
2. 2-Methyl-2-phenyl-buttersäurechlorid	58
3. 3-Methyl-3-phenyl-1-diazo-pentan(2)	58
4. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure	58
5. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid	59
6. 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd	60
7. 3-Methyl-3-phenyl-pentan(1)ol	62

II. Versuche zur Darstellung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd

	62
1. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure-N-methyl-anilid durch WOLFF-Umlagerung von 3-Methyl-3-phenyl-1-diazo- pentan(2)	62
2. β -Phenylisovaleraldehyd	64
3. 4-Methyl-4-phenyl-valeriansäure	64

III. Retentionsnachweis bei der ARNDT-EISTERT-FolgeIV. Radikalische Decarbonylierung von racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd in Chlorbenzol mit Di-tert.-butylperoxyd bei 129.7°

	73
1. Gaschromatographische Analysenmethode	73
2. Decarbonylierung des racem. Aldehyds	74
3. Decarbonylierung des D(-)Aldehyds	77

V. Darstellung der β -(X-Phenyl)-isobutylchlorideVI. Versuche zum Nachweis von Radikalen bei der Grignard-Bildung

	81
1. Darstellung und Hydrolyse von subst. β -Aryl-isobutyl-magnesiumchloriden	81
2. Abhängigkeit der Ausbeute an umgelagerten Kohlenwasserstoffen von der Reaktionsdauer	82

3. Reaktion zwischen β -Phenyl-isobutylchlorid und Äthylmagnesiumbromid	82
4. Destillation der Kohlenwasserstoffe mit Tetralin vor der Hydrolyse von β -Phenyl-isobutyl-magnesiumchlorid	82
5. Darstellung der β -Phenyl-isovaleriansäure und Isolierung der Nebenprodukte	83
6. Umsetzung von Neophylchlorid mit Natrium	84
7. Bildung von β -Phenyl-isobutyl-magnesiumchlorid in Gegenwart von 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan	84
8. Umsetzung von Phenyl-tert.-butylbromid mit Magnesium und Kohlendioxyd	85
9. Umsetzung des Phenyl-tert.-butylchlorids mit Magnesium und Destillation der entstandenen Kohlenwasserstoffe mit Tetralin	86

VII. Versuche zur Untersuchung des Substituenteneffekts bei der KHARASCH-Reaktion von β -Aryl-isobutylchloriden

1. Umsetzung von β -Phenyl-isobutylchlorid mit Phenylmagnesiumbromid und wasserfreiem Kobalt(II)chlorid	86
2. Umsetzung von β -Phenyl-isobutylchlorid und Äthylmagnesiumbromid und wasserfreiem Kobalt(II)chlorid	88
3. Umsetzung von β -Aryl-isobutylchloriden und Äthylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)chlorid nach der Auftaumethode	89
4. Umsetzung von β -Aryl-isobutylchloriden und Äthylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)chlorid nach der Auftaumethode und sofortiger Hydrolyse	89
5. In Tetrahydrofuran	89
6. In Gegenwart von Tetralin	90
7. Mit katalytischen Mengen Äthylmagnesiumbromid	90

VIII. Synthese der Vergleichssubstanzen

ZUSAMMENFASSUNG

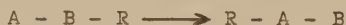
LITERATURVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

1. Allgemeines über 1.2-Umlagerungen

Eine große Anzahl intramolekularer Umlagerungen gehorcht dem allgemeinen Schema,



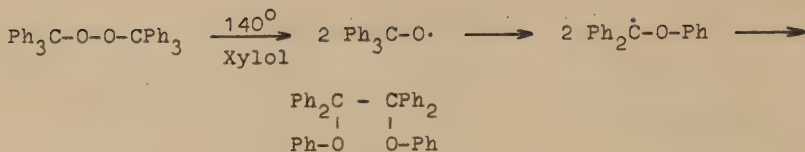
weshalb diese Reaktionen als 1.2-Umlagerungen klassifiziert werden.^{1,2,3} A und B können nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sein. Die wandernde Gruppe R variiert ebenfalls stark. A ist stets ein Atom mit valenzmäßigem Ausnahmezustand, der durch die Einwanderung von R aufgehoben wird. Man muß dabei annehmen, daß diese reaktive Zwischenstufe nicht in allen Fällen frei auftritt, sondern häufig gleichzeitig mit ihrer Bildung durch Nachbargruppenbeteiligung^{3,4} die Wanderung des Restes R erfolgt.

Wenn das Atom A Kohlenstoff ist, so kann es als Carbanion, Carboniumion, Carben oder Radikal vorliegen. Man unterscheidet daher Carbanionen-, Carboniumionen-, Carben- und Radikalumlagerungen, wobei eine Differenzierung zwischen diesen Möglichkeiten im Einzelfall nicht immer leicht ist.

2. 1.2-Radikalumlagerungen

Die Isomerisierung radikalischer Zwischenstufen wurde bislang weit seltener beobachtet und vor allem nicht so eingehend untersucht, wie die der Carboniumionen.

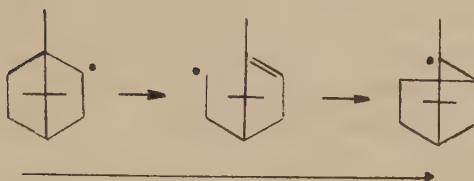
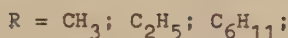
H. WIELAND⁵ fand beim Zerfall des Triphenyl-methyl-peroxyds in siedendem Xylol Benz-pinakol-diphenyläther in 70-proz. Ausbeute, eine Reaktion, die als Radikalumlagerung gedeutet werden muß.



In der Folgezeit wurden Isomerisierungen bei Radikalreaktionen sporadisch beobachtet, wegen der analytischen Schwierigkeiten im allgemeinen jedoch nur qualitativ untersucht. Als Radikalquellen dienten dabei meist der Peroxydzerfall⁵⁻⁸, die KHARASCH-Reaktion zwischen Grignard-Verbindungen, Alkylhalogenid und Kobalt(II)halogenid⁹⁻¹¹, die peroxydkatalysierte Aldehyd-Decarbonylierung,^{12-18,38-40} sowie in jüngster Zeit die Thermolyse von Perestern.¹⁹ In einzelnen Fällen wurden auch bei radikalischen Chlorierungen²⁰ und Nitrierungen²¹, beim thermischen Zerfall von Azo-alkanen²² und bei der Kolbe-Elektrolyse³² Isomerisierungen beobachtet. Radikalumlagerungen werden aber meist nur dann beobachtet, wenn sich aus einem weniger stabilen ein stabileres Radikal bildet.

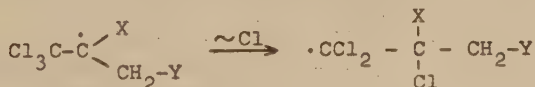
In der KHARASCH-Reaktion mit β -Phenyl-isobutylchlorid trat 50-proz. Phenylwanderung ein⁹, während mit 2-Phenyl-n-propyl-bromid¹¹ 40% und mit 1-Brom-2-phenyl-äthyl(1-¹⁴C)¹¹ nur mehr 20% Umlagerung beobachtet wurde. Die Decarbonylierung reinen β -Phenyl-isovaleraldehyds^{12,14} lieferte 57% isomerisierten Kohlenwasserstoff, hingegen konnten in der gleichen Reaktion des 3-Phenyl-propionaldehyds¹⁷ nur mehr 3-5% Umlagerung durch ¹⁴C-Markierung nachgewiesen werden.

Im Unterschied zu Carbonium-isomerisierungen gelang es bisher noch nicht, radikalische Alkylwanderungen nachzuweisen.²³ Das Neopentyl-^{29,33}, Neohexyl-^{10,30} und β -Cyclohexyl-isobutylradikal¹⁹ gehen nicht in die stabileren, isomeren tertiären Radikale über. Kürzlich von J.A.BERSON und Mitarb.²⁴ bei der thermischen Zersetzung (bei 255-290°) von 2.2'-Bis-azobornan isoliertes Isocamphan kann einer Alkylwanderung oder einem Radikalzerfall mit anschließender erneuter Addition entstammen.



R.Kh.FREIDLINA et al.²³ zeigten, daß gegenwärtig ein zuverlässiger Nachweis einer 1.2-Wanderung von Wasserstoff bei Radikalen noch nicht bekannt ist, während von O.A.REUTOV et al.³¹ kürzlich bei der Zersetzung von ¹⁴C-markiertem Butyroylperoxyd am freien n-Propyl-radikal zu 4% eine 1.3-Wanderung des Wasserstoffs aufgefunden wurde.

Die Möglichkeit eines weniger stabilen Radikals, in ein stabileres überzugehen, spielt auch bei der 1.2-Wanderung eines Halogenatoms eine Rolle. So führte die von P.S.SKELL et al.²⁵ photolytisch durchgeführte Radikalkettenchlorierung von tert.-Butylbromid unter Wanderung des Bromatoms im primär gebildeten 2-Brom-2-methyl-propyl-radikal vollständig zu umgelagertem 1-Brom-2-chlor-2-methyl-propan. A.N.NESMEYANOV et al.^{26,27} berichteten über Radikal-Isomerisierungen folgenden Typs:

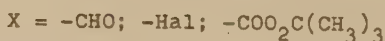
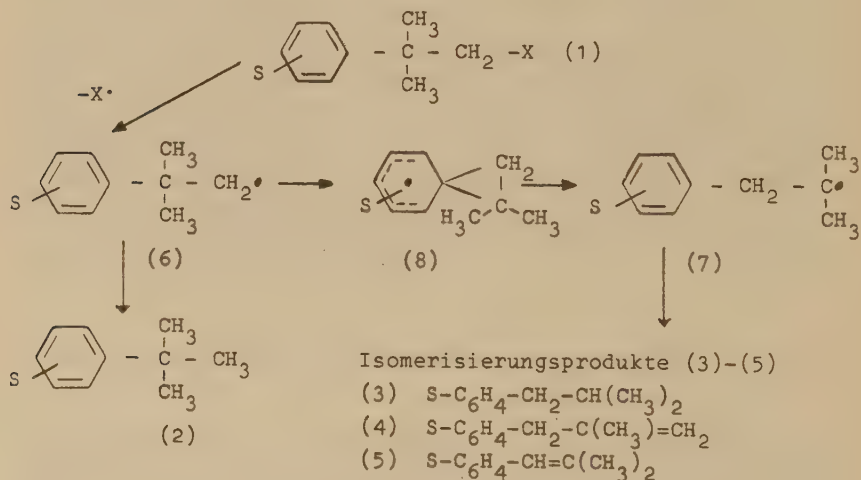


in denen eine 1.2-Chlor-Wanderung eintritt, wobei Y Halogen oder Trihalogenmethyl und X Wasserstoff, Methyl oder Halogen sein kann. Weitere Beispiele findet man im Übersichts-Artikel von R.Kh.FREIDLINA et al.²³ Dort ist die Stabilität der chlorhaltigen Radikale in folgender Reihe angegeben. (R = Polyhalogen-alkylrest)



Diese Reihenfolge stützt die Hypothese, daß die Stabilisierungsmöglichkeit eines Radikals das Auftreten und den Verlauf der Umlagerung beeinflußt.

Radikalische Arylwanderungen wurden häufig beobachtet und sind heute die am besten untersuchten Radikalisomerisierungen.¹⁹ Die Tatsache, daß Aryl- und nicht Alkylgruppen bei radikalisch verlaufenden Umlagerungen eine Verschiebung erleiden, legt es nahe, daß ein dem Phenoniumion analoger, verbrückter radikalischer σ -Komplex (8) an der Reaktion beteiligt ist. Es ist allerdings noch offen, ob es sich dabei um eine relativ stabile Zwischenstufe handelt oder um einen Übergangszustand. Sicher erwiesen ist, daß verbrückte Phenonium-Radikale (8) nicht die alleinige Zwischenstufe bei Radikalumlagerungen sind, sondern daß ein offenes Primär-Radikal (6) entsteht, da bei Anwesenheit eines guten Radikal-Abfängers die Isomerisierung völlig unterdrückt werden kann.



So konnte SEUBOLD¹⁴ bei der peroxydkatalysierten Decarboxylierung von β -Phenyl-isovaleraldehyd zeigen, daß Umlage-

nung und Radikalbildung nicht synchron ablaufen, indem er nachwies, daß das Produktverhältnis Isobutyl-benzol (3)/tert.-Butyl-benzol (2) von 1.3 auf 4.0 ansteigt, wenn man vom reinen Aldehyd (6.4 m) zur 1 m Lösung in Chlorbenzol übergeht. Bietet man der radikalischen Zwischenstufe in der gleichen Reaktion eine schnellere Konkurrenzreaktion in Form eines besseren H-Donors an, wie etwa Benzyl-mercaptan^{15,34} oder Decalin³⁹, so nimmt die Ausbeute der Isomerisierungsprodukte weiter ab. Auch bei der thermischen Zersetzung von β -Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester¹⁹ kann die Isomerisierung durch gute H-Donatoren hintangehalten oder wie im Falle des Thiophenols völlig unterdrückt werden. Während J.D.BACKHURST, E.D.HUGHES und C.INGOLD²⁰ bei der radikalischen Chlorierung von tert.-Butylbenzol in großer Verdünnung in der Gasphase bis zu 20% Isomerisierung im chlorierten Produkt fanden, konnten M.S. KHARASCH und H.C. BROWN³⁷ beim Arbeiten in flüssiger Phase mit überschüssigem Chlor kein isomerisiertes Phenyl-tert.-butylchlorid nachweisen.

Über die abgestufte Neigung substituierter Phenylreste in Radikalumlagerungen zu wandern, lagen zu Beginn dieser Arbeit lediglich halbquantitative Untersuchungen vor. Als erste stellten P.D.BARTLETT und J.D.COTMAN⁶ bei der Thermolyse des Diphenyl-p-nitrophenyl-methyl-hydroperoxyds eine raschere Wanderung von p-Nitro-phenyl fest, beim säurekatalysierten Zerfall dagegen entstand Phenol. M.S.KHARASCH und Mitarb.⁷ bestimmten bei der Thermolyse von Triaryl-methyl-tert.-butylperoxyden in Cumol folgende angenäherten Wanderungstendenzen

α -Naphthyl ~ 6 , p-Biphenyl ~ 6 , p-Tolyl ~ 1 , Phenyl = 1

Inzwischen ist es gelungen, relative Wanderungstendenzen substituierter Phenylreste bei der Decarbonylierung von β -Aryl-isobutylaldehyden³⁸⁻⁴⁰ sowie beim thermischen Zerfall substituierter β -Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester¹⁹ zu bestimmen, die in Tab.1 wiedergegeben sind.

Tab.1 Relative Wanderungsgeschwindigkeiten bei der radikalischen 1,2-Arylwanderung

Substituent	Peresterzerfall ¹⁹	Aldehyddecarbonylierung ³⁸⁻⁴⁰
p-CH ₃ O	0.36	0.35
p-F	0.42	0.38
H	= 1.00	= 1.00
o-CH ₃ O	1.12	1.10
m-Cl	1.38	1.55
m-Br	1.59	1.70
p-Cl	1.76	1.82
p-Br	1.91	1.79

Vergleicht man die rel. Wanderungsgeschwindigkeiten der Aryl-Reste in den beiden Reaktionen, so zeigt deren Übereinstimmung, daß Radikalbildung und Arylwanderung nicht gleichzeitig eintreten, d.h. daß keine Nachbargruppenbeteiligung^{35,36,53} eintritt. Andernfalls müßte das Ausmaß an Isomerisierung von der austretenden Gruppe abhängen.¹⁹ Primär gebildete Neophylradikale unterliegen also der Konkurrenz zwischen Umlagerung und H-Entzug. Ob das umgelagerte, stabilere Radikal (7) durchlaufen wird oder die verbrückte Zwischenstufe direkt durch H-Aufnahme in die Produkte übergeht, ist noch nicht geklärt.

Der sich in den Wanderungstendenzen offenbarende polare Effekt wird am besten durch Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand⁶⁵ verständlich.



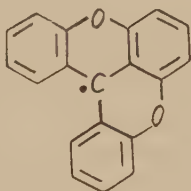
Dieser polare Effekt ist aber nicht allein für die rel. RG-Konstanten verantwortlich, da keinerlei HAMMET-Gleichung erfüllt ist.

3. Stereochemie der Radikale⁴¹

Ultraviolett-spektroskopische Untersuchungen⁴² haben gezeigt, daß zumindest das Methylradikal eben oder annähernd eben gebaut ist. Die meisten Reaktionen, bei denen an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom ein Radikal erzeugt wird, führen zu racemischen Produkten. Die Chlorierung am tert.-Kohlenstoffatom des optisch aktiven 2-Methyl-1-chlorbutan⁴³, die Zersetzung von Acetylperoxyd in optisch aktivem 2-Phenylbutan⁴⁴, die zu einem Gemisch von meso- und d.l.-3.4-Diphenyl-3.4-dimethylhexan führt, die peroxydkatalysierte Decarbonylierung von optisch aktivem Methyl-äthyl-isobutyl-acetaldehyd⁴⁵ und die Bromierung des optisch aktiven 1-Phenyläthans-1-d⁴⁶ seien als Beispiele angeführt.

Dieser Verlust der optischen Aktivität ist jedoch kein zwingender Beweis für ein planares Radikal, denn ein pyramidal gebautes könnte ebenfalls zu racemischem Material führen, wenn die Geschwindigkeit, mit der die beiden Enantiomeren ineinander übergeführt werden wesentlich größer ist, als die Geschwindigkeit der Produktbildung.

Mesomeriestabilisierte Radikale bevorzugen die planare Anordnung, da hier der Gewinn an Mesomerie-Energie am größten ist. Dies zeigt z.B. die große Bildungstendenz des zweifach durch Sauerstoff verbrückten Triphenyl-methylradikals aus dem entsprechenden Hexaphenyläthan.⁴⁷



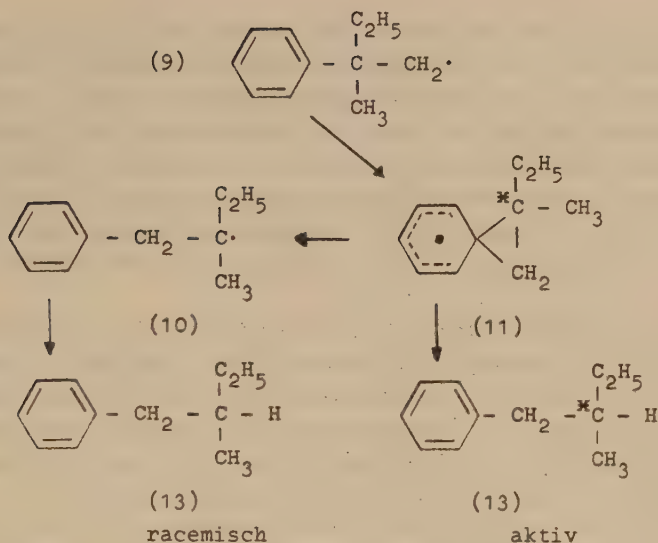
Es wurden jedoch auch Brückenkopf-Radikale erzeugt, die nicht eben gebaut sein können, aber auch wegen des völligen Fehlens einer Resonanzstabilisierung instabiler sind als die

entsprechenden offenen tert.-Radikale. Im Falle des 1-Apocamphyl-radikals spiegelt sich dies bereits in der relativ langsamen Radikal-Bildung wieder. Die vollständige Zersetzung des Apocamphoyl-peroxyds⁴⁸ erreicht man durch 20-stdg. Erhitzen in siedendem Tetrachlorkohlenstoff. Pivaloyl-peroxyd hingegen ist so instabil, daß es nicht isoliert werden kann. Durch gleichzeitige Spaltung der Peroxydbindung und Decarboxylierung trägt die erhöhte Stabilität des tertiären Radikals zur Stabilisierung des Übergangszustandes bei. Selbst Ditriptyoylperoxyd zerfällt unter alleiniger Spaltung der Peroxydbindung, da die Triphenylmethyl-mesomerie beim Brückenkopfradikal nicht möglich ist.

Erstaunlicherweise liefern einige Radikal-Reaktionen tatsächlich optisch aktive Produkte. Es sind dies Zersetzungen optisch aktiver Diacylperoxyde⁵⁰⁻⁵² zu Estern, in denen sowohl die Alkohol- als auch die Säurekomponente optisch aktiv bleibt. Eine Entscheidung zwischen einem cyclischen Mechanismus⁵⁰ und einer Käfigrekombination⁵¹ ist bislang noch nicht möglich.

II. Problemstellung

a) Wie das Schema auf Seite 4 zeigt, ist es immer noch nicht eindeutig bewiesen, ob der Weg zu den Isomerisierungsprodukten bei der 1.2-Arylwanderung über eine verbrückte Radikal-Zwischenstufe (8)³⁶ führt und ob das umgelagerte Radikal (7) frei auftritt. Um dieses Problem näher zu beleuchten, wurde die Decarbonylierung von optisch aktivem D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) untersucht. Das stereochemische Verhalten des aus dem (-)Aldehyd bei der Umlagerung zu erwartenden 2-Benzyl-butyl-radikals (10), sollte es erlauben, Aussagen darüber machen zu können, ob die Reaktion zu 100 % über das 2-Benzyl-butyl-radikal (10) abläuft, womit Racemisierung verbunden wäre, oder ob das "Phenonium-radikal" (11) aus dem Lösungsmittel Wasserstoff übernehmen kann, wobei Retention zu erwarten wäre.



Wie D.J. CRAM¹⁴⁰ durch die Retention der Konfiguration bei der Acetolyse von erythro-3-Phenyl-2-butyl-tosylat die Existenz des Phenonium-ions nachgewiesen hatte, so sollte die Stereochemie der Umlagerung des optisch aktiven 2-Phenyl-2-methyl-butylradikals (9), falls Retention auftritt, den Nachweis der verbrückten Zwischenstufe (11) erlauben. P.S. SKELL et al.¹³⁷ führten kürzlich die photolytische Bromierung von (+)1-Brom-2-methyl-butan durch und erhielten (-)1.2-Dibrom-2-methyl-butan. Das mit Brom verbrückte radikal ist offensichtlich in der Lage, die stereochemische Konfiguration solange beizubehalten, bis die Reaktion mit einer Brommolekel erfolgt. Dies ist der erste eindeutige Nachweis eines verbrückten Radikals als reaktiver Zwischenstufe mit Hilfe des stereochemischen Kriteriums.

Zugleich ist es möglich, den Einfluß der Äthylgruppe im 2-Phenyl-2-methyl-butylradikal (9) mit der Methylgruppe des 2-Phenyl-2-methyl-propylradikals (6) bezüglich der Phenylwanderungstendenz zu vergleichen.

b) Da der Mechanismus der KHARASCH-Reaktion in vieler Hinsicht noch ungeklärt ist, sollten die Wanderungstendenzen von Aryl-Resten in β -Aryl-isobutylchloriden bestimmt werden. Der Vergleich mit den Wanderungstendenzen der peroxydkatalysierten Decarbonylierung von β -Aryl-isovaleraldehyden³⁸⁻⁴⁰ bzw. der Thermolyse von β -Aryl-per-isovaleriansäure-tert.-butylestern bietet dann die Möglichkeit, zwischen einem ionischen und radikalischen Mechanismus eindeutig zu unterscheiden.

c) Bei der Darstellung isomerenfreier β -Aryl-isovaleraldehyde ging C. RÜCHARDT³⁸⁻⁴⁰ von den β -Aryl-isobutylmagnesiumhalogeniden aus. Hydrolysiert man die gleichen Grignard-Verbindungen, so lassen sich gaschromatographisch neben den substituierten tert.-Butylbenzolen (2) drei Nebenprodukte nachweisen, die einer Umlagerungsreaktion entstammen. Da zu befürchten war, daß die beschriebenen β -Aryl-isovaleraldehyde³⁸⁻⁴⁰ durch Aryl-pivaldehyde verunreinigt waren, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse der radikalischen Aldehyddecarbonylierung geführt hätte, sollte die Nebenreaktion näher untersucht werden.

Daraus entsprang das Problem, aufzuzeigen, über welchen valenzmäßigen Ausnahmezustand, ein Carbanion, Carboniumion, Carben oder Radikal, diese Isomerisierung abläuft.

III. Darstellung und peroxydkatalysierte Decarbonylierung von racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29)

1. Synthese des racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds (29)

Nachdem J.F.K. INGLIS⁵⁷ bereits vergeblich versucht hatte, die 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) über das Brucin- bzw. Chininsalz in die Antipoden zu trennen, habe ich es vorgezogen, die aktive 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) in einer ARNDT-EISTERT-Folge aus der bekannten, bereits in die Antipoden getrennten 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) auf-

zubauen. - Es wurde versucht, in einer von F.WEYGAND u. Mitarbeitern⁵⁴ aufgefundenen Reaktionsfolge durch Photolyse des 3-Phenyl-3-methyl-1-diazo-pentan-2 (21) das N-Methylanilid der 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) zu synthetisieren, dessen Reduktion mit LiAlH_4 zum gewünschten Aldehyd (29) führen sollte. Das N-Methylanilid fiel aber als schlecht zu reinigendes Öl an. Ich wählte deshalb die normale ARNDT-EISTERT-Synthese über die Säurestufe.

2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17)^{56,130,131} wurde durch Carboxylierung von 2-Phenyl-2-butyl-kalium bereitet. Dieses bildete sich bei der ZIEGLER'schen Ätherspaltung aus 2-Phenyl-butyl-2-methyläther.⁵⁶ Über das Säurechlorid (18) war mit Diazomethan das 3-Phenyl-3-methyl-1-diazo-pentan-2 (21) gut zugänglich. Da bei D.J.CRAM¹³³ für die Umlagerung des Diazoketons (21) keine näheren experimentellen Angaben zu finden waren, wurde es photolytisch in Tetrahydrofuran-Wasser in die racem.-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22)^{57-60,133} übergeführt. Die Reduktion des racem.-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorids (23) mit Tris-tert.-butoxy-lithium-alanat⁵⁵ lieferte racem.-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29). (Vgl. Abb.1)

Die Photolyse des Diazoketons (21) wurde der mit Silberoxyd-Thiosulfat durchzuführenden WOLFF-Umlagerung vorgezogen, da bereits J.F.LANE und Mitarbeiter⁵⁸ vergeblich versucht hatten, das Diazoketon (21), welches sie aus (+)2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) gewonnen hatten unter Ag_2O /Thiosulfat-Katalyse in die homologe, optisch aktive Säure (22) überzuführen. Sie hatten stets optisch inaktive Säure isoliert. K.B.WIBERG und T.W.HUTTON⁶³ behaupten, daß E.S.WALLIS und J.F.LANE^{59,61} das optisch aktive 3-Methyl-3-phenyl-1-diazo-pentan-2 (21) in optisch aktive 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) umgelagert haben, wobei die Retention durch den BARBIER-WIELAND-Abbau bewiesen wurde. In der zitierten Literaturstelle^{59,61} wurde aber nur über die WOLFF-Umlagerung des optisch aktiven 3-Methyl-3-phenyl-1-diazo-heptan-2 in die optisch aktive 3-Methyl-3-phenyl-önanthsäure bzw. in deren Anilid berichtet. Der Retentionsnachweis für

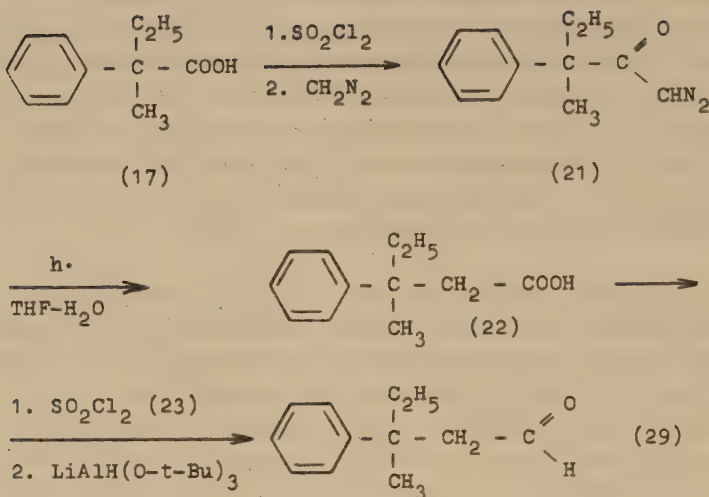
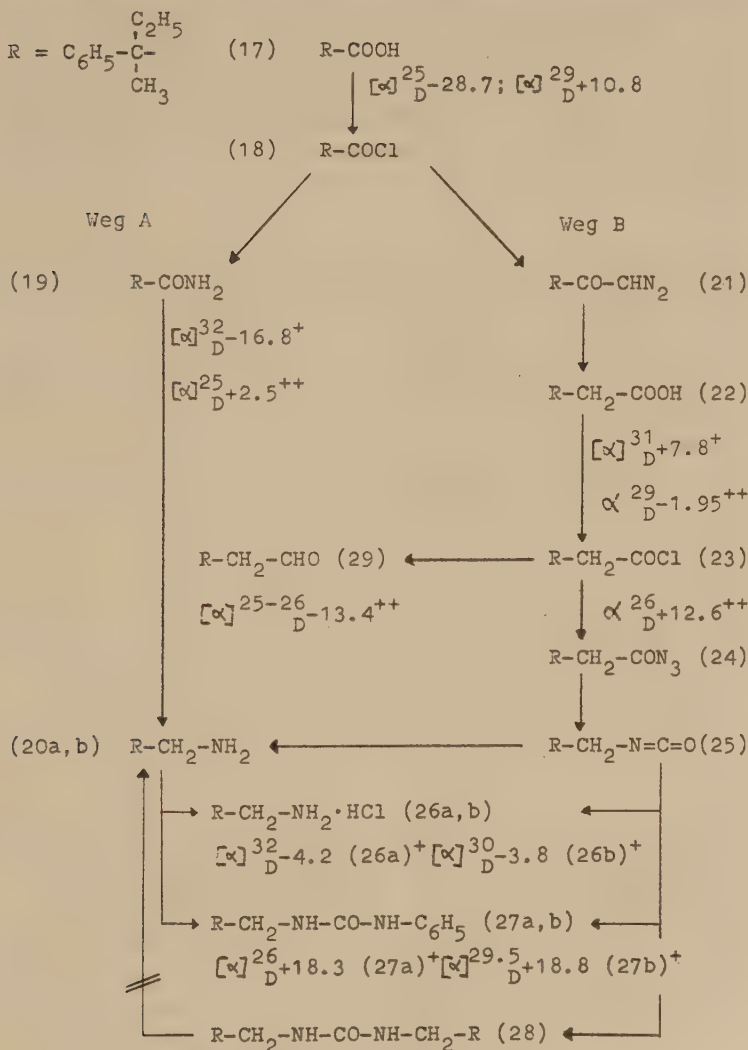


Abb. 1

das quartäre asymmetrische C-Atom findet sich für diese Umlagerung bei J.F.LANE und E.S.WALLIS.⁶¹ Wie bereits erwähnt, haben D.J.CRAM et al.¹³³ die ARNDT-EISTERT-Synthese der optisch aktiven 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) nach einer variierten Methode von A.L.WILDS und A.L.MEADER¹³⁴ ohne eingehende experimentelle Daten beschrieben. Obwohl nach J.F.LANE und E.S.WALLIS⁶¹ bei der mit Silberoxyd-Thiosulfat katalysierten WOLFF-Umlagerung optisch aktiver Diazoketone mit quartärem Kohlenstoffatom die Konfiguration am Asymmetriezentrum erhalten bleibt, schien mir die im neutralen und ohne Katalysator auszuführende photolytische Methode⁶² eleganter und aussichtsreicher hinsichtlich des Nichtauftretens der Racemisierung.

Durch fraktionierte Kristallisation des Chininsalzes¹³⁰ konnte L(-)-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) in 99-proz. optischer Reinheit und D(+)-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) in 68-proz. optischer Reinheit (68 % D neben 32 % L) gewonnen werden. Die Konfigurationszuordnung der optisch aktiven

Reaktionsschema für den Nachweis der Retention bei der
ARNDT-EISTERT-Synthese der 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure



+ Ausgegangen von 99.4-proz. optisch reiner L(-)RCOOH (17)

++ Ausgegangen von 68.4-proz. optisch reiner D(+)RCOOH (17)

2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) wurde von D.J. CRAM und J. ALLINGER¹³¹ wie folgt geführt. Es konnte gezeigt werden, daß (-)2-Phenylbutan der gleichen Konfigurationsreihe angehört, wie der D(+)Glyzerinaldehyd.¹³² - Da nun die (+)-Säure (17) in einer Reaktionsfolge, für welche die Änderung der Konformation ausgeschlossen wurde, ebenfalls zu (-)2-Phenylbutan führte, ist die optisch aktive (+)2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) der D-Reihe zuzuordnen.

Aus 99-proz. optisch reiner L(-)2-Methyl-2-phenyl-buttersäure wurde L(+)-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22, $[\alpha]_D^{31} +7.8$, c 7.0 in Benzol; $[\alpha]_D^{26} +14.2$, c 3.8 in Chloroform) synthetisiert. Aus 68.4-proz. optisch reiner D(+)Säure (17) wurde D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22, $\alpha_D^{29} -1.9$, 1 dm in Substanz) aufgebaut. Die Reduktion des aus der D(-)Säure (22) erhaltenen D(+)-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorids (23, $\alpha_D^{25.5} +12.6$, 1 dm in Subst.) führte zu D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29, $[\alpha]_D^{25} -13.4$, 0.5 dm in Substanz, d 0.987).

Da mir kein Beispiel bekannt war, in dem die WOLFF-Umlagerung eines Diazoketons mit quartärem asymmetrischen Kohlenstoffatom photolytisch durchgeführt wurde, schien es mir wünschenswert, in diesem Falle den Retentionsnachweis zu führen, zumal, wie angedeutet, über die katalytische Methode Unstimmigkeiten bezüglich der Retention zu finden sind.^{58, 63, 64}

2. Retentionsnachweis bei der photolytischen ARNDT-EISTERT-Synthese von D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22)

Um nun bei der Reaktionsfolge (17), (18), (21) und (22) das Auftreten einer Racemisierung ausschließen zu können, wurde, wie das Reaktionsschema auf Seite 13 zeigt, zunächst mit racem. Material, ausgehend von Säure (17) auf dem Wege A über die Stufe des Säurechlorids (18), des Amids (19) und dessen Reduktion zum Amin (20a) das Aminhydrochlorid (26a) dargestellt. Aus demselben Amin (20a) erhielt man das Phenyl-

harnstoffderivat (27a). - Nach Weg B wurde aus der racem. Säure (17) die 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) aufgebaut. Der unter Retention verlaufende CURTIUS-Abbau⁷³ führte von dieser Säure (22) über das Isocyanat (25) zum Amin (20b). Aus dem Amin wurde das Aminhydrochlorid (26b) und durch Umsetzen des Isocyanats (25) mit Anilin das Phenylharnstoff-Derivat (27b) bereitet. Der Zyklus ist damit geschlossen (vgl. Schema auf Seite 13).

Die alkalische Verseifung des Isocyanats (25) führte nicht zu den gewünschten Derivaten (26b) und (27b), denn es fiel hierbei der sym.-Harnstoff (28) an. Die Durchführung des Zyklus mit racem. Material diente dazu, alle Reaktionsstufen mit guten Ausbeuten in die Hand zu bekommen.

Anschließend wurde der Zyklus mit 99-proz. optisch reiner L(-)2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) durchgeführt und es wurde über das zu 95.9 % optisch reine L(-)2-Methyl-2-phenyl-butylamid (19) das L(-)2-Methyl-2-phenyl-butylaminhydrochlorid (26a) erhalten, welches einen spez. Drehwert von $[\alpha]_D^{32} -4.2$ (c 5.0 in 96-proz. Äthanol) aufwies. Daneben wurde aus dem Amin (20a) der L(+)N-(2-Methyl-2-phenyl-butyl)-N'-phenylharnstoff (27a) mit $[\alpha]_D^{26} +18.3$ (c 2.5 in 96-proz. Äthanol) dargestellt. - Auf dem Wege B erhält man aus L(-)2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17, $[\alpha]_D^{25} -28.7$, c 4.8 in Benzol) zunächst L(+)3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22, $[\alpha]_D^{31} +7.8$, c 7.0 in Benzol) und daraus das L(-)Aminhydrochlorid (26b) mit einem spez. Drehwert von $[\alpha]_D^{29} -3.8$ (c 4.9 in 96-proz. Äthanol) und das L(+)Phenylharnstoffderivat (27b) mit $[\alpha]_D^{29.5} +18.8$ (c 2.5 in 96-proz. Äthanol).

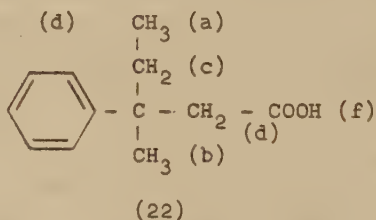
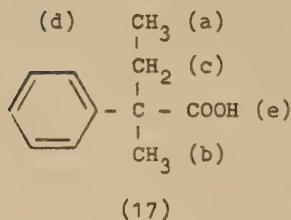
Berücksichtigt man die kleinen Drehwerte des Aminhydrochlorids (26a,b), so ist die Übereinstimmung $[\alpha]_D^{32} -4.2$ (c 5.0 in 96-proz. Äthanol) für (26a) mit $[\alpha]_D^{29} -3.8$ (c 4.9 in 96-proz. Äthanol) für (26b) befriedigend, während die Werte der (+)Phenylharnstoffderivate mit $[\alpha]_D^{26} +18.3$ für (27a) und $[\alpha]_D^{29.5} +18.8$ (beide c 2.5 in 96-proz. Äthanol) für (27b) sehr zufriedenstellend übereinstimmen.

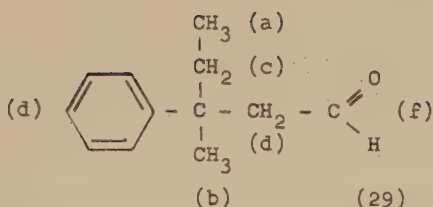
Hiermit ist der Beweis erbracht, daß bei photolytisch ausgeführter WOLFF-Umlagerung das quartäre, asymmetrische Kohlenstoffatom keine Racemisierung erleidet, sondern die Umlagerung unter Retention abläuft.- Somit stand der Weg für die Synthese optisch aktiven 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds (29) offen, denn bei der Reduktion wird das Asymmetriezentrum am C₃ nicht angetastet. Aus 68.4-proz. optisch reinem D(+)-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid (23, $\alpha_D^{25.5} +12.6$, 1 dm in Subst.) entstand D(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) mit einem spez. Drehwert von $[\alpha]_D^{25.26} -13.4$ (0.5 dm in Subst.). Für 100-proz. optisch reinem D(-)Aldehyd (29) errechnet sich daraus $[\alpha]_D^{25} -36.4$ (0.5 dm in Subst. d 0.987).

Ein Versuch, den racem. 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) mit Hilfe geeignet substituierter optisch aktiver Carbonylreagenzien, wie (+)Amyl-phenyl-hydrazin, (-)Menthhydrazid oder (-)- δ Menthyl-semicarbazid in die Antipoden aufzuspalten wurde nicht unternommen, weil sich das Asymmetriezentrum, wie im Falle der Säure (22) am B-C-Atom zur funktionellen Gruppe befindet und eine Trennwirkung sehr unwahrscheinlich ist.

3. Diskussion der kernmagnetischen Resonanz-Spektren

Merkwürdig und nicht in jeder Hinsicht verständlich sind die NMR-Spektren der drei Verbindungen (17), (22) und (29)





Das in CCl_4 aufgenommene Spektrum der Säure (17) (Abb.2) besitzt folgende Signale: Triplet bei 9.19τ (a) und vier teilweise aufgespaltene Signale um 8.00τ (c), die in erster Näherung dem erwarteten Quadruplett entsprechen (Flächenverhältnis 3:2). Ein weiteres Singlett bei 8.49τ (b), die Phenylprotonen bei 2.8τ und die OH-Absorption bei -2.15τ entsprechen in ihren Flächen der Formel (17).

Das ebenfalls in CCl_4 aufgenommene Spektrum (Abb.3) von (22) enthält wieder ein Triplet bei 9.32τ (a), ein zusätzlich schwach aufgespaltenes Quartett bei 8.26τ ; bei 8.56τ absorbiert die CH_3 -Gruppe (b) und bei 7.38τ die Methylengruppe (d) als Singlett. Die Signale der Phenylprotonen (d) bei 2.77τ und der OH-Gruppe bei -1.04τ besitzen die richtigen Flächen für Formel (22).

Unerwartet komplex ist dagegen das Spektrum des 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds (29, vgl. Abb.4). Die Protonen der Methylgruppe (a) absorbieren wieder als Triplet, die benachbarte Methylengruppe (c) als stark zusätzlich aufgespaltenes Quadruplett um 8.27τ . Die Methylgruppe (b) entspricht dem Singlett bei 8.59τ , den Phenylprotonen das Signal bei 2.73τ und dem Aldehydproton (f) das Triplet bei 0.57τ ($J_{AX} = 3.0 \text{ Hz}$). Die α -Methylengruppe (d) erscheint als ABX-System mit den Kopplungskonstanten $J_{AB} = -15 \text{ Hz}$ und $J_{AX} = 3.0 \text{ Hz}$. - Merkwürdig ist vor allem, warum die α -Methylengruppe (d) im Aldehyd (29) zwei unterschiedliche Protonen enthält (ABX-Spektrum) nicht aber in der Carbonsäure (22),

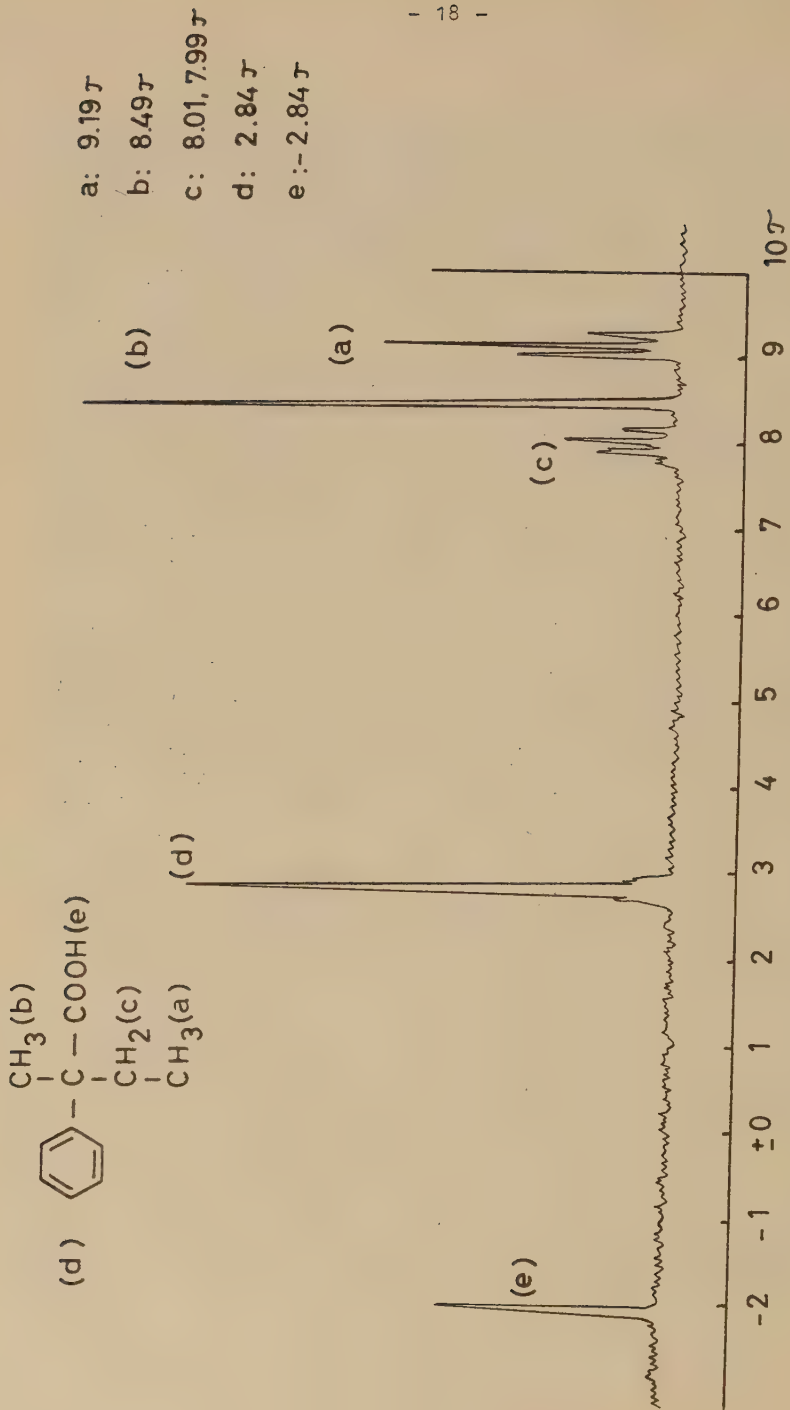


Abb. 2 Kernmagnetisches Resonanz-Spektrum der 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17) bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerer Standard (20-proz. Lsg. in CCl_4)

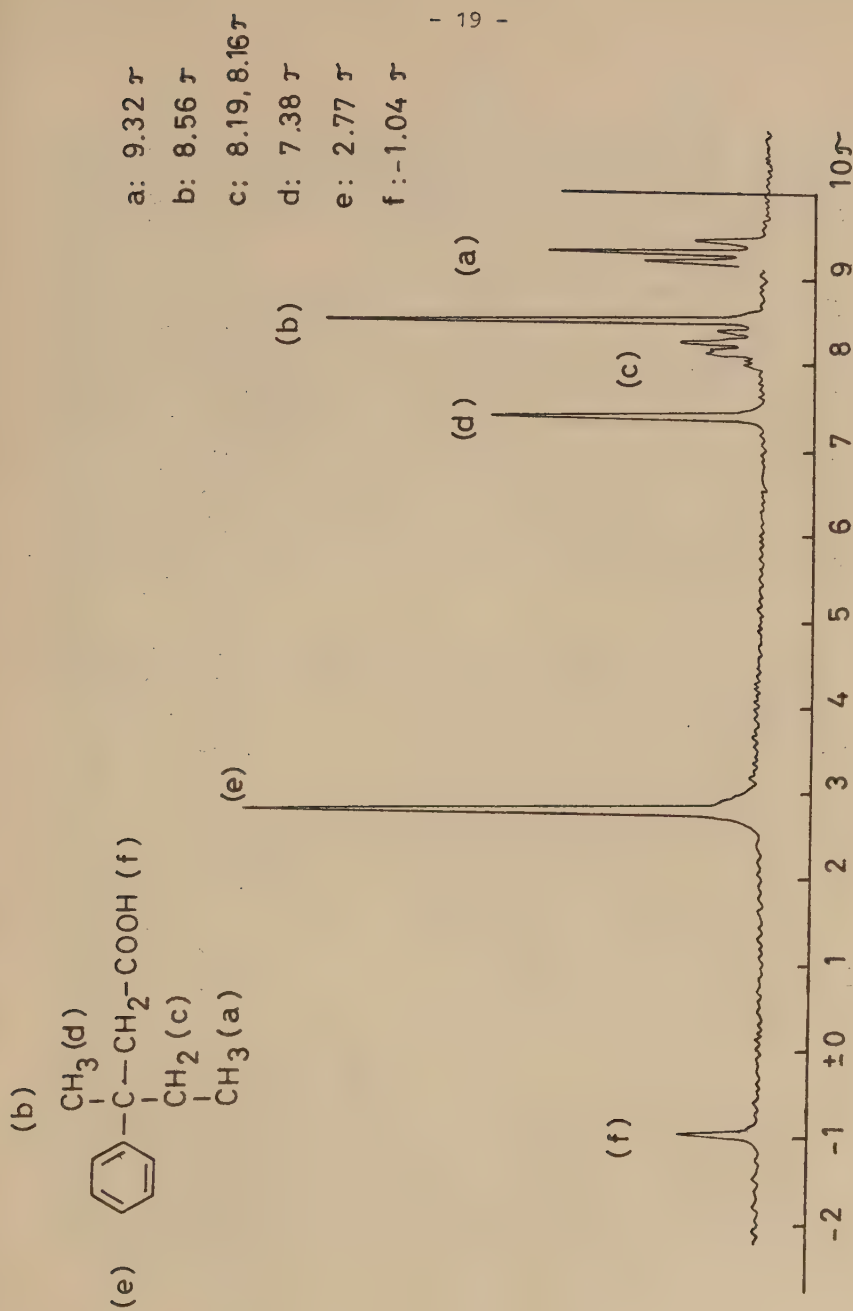


Abb.3 Kernmagnetisches Resonanz-Spektrum von 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerer Standard (20-proz. in CCl_4)

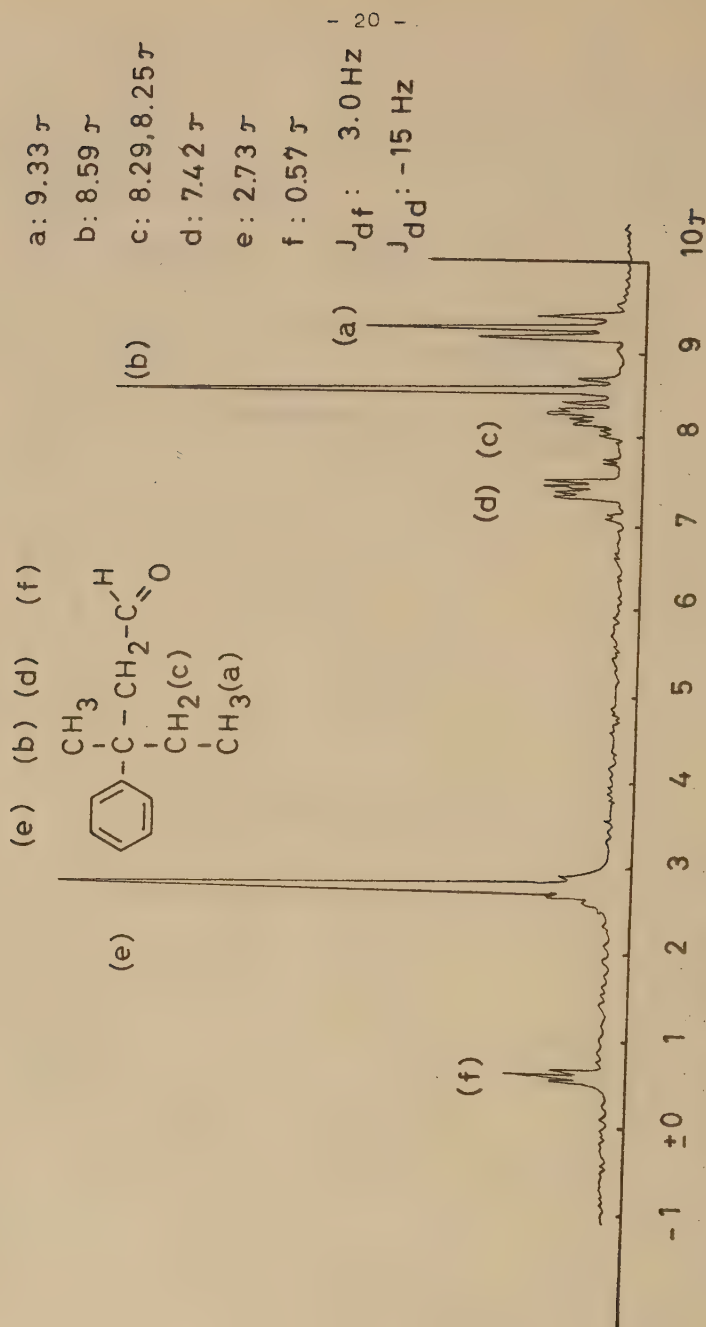
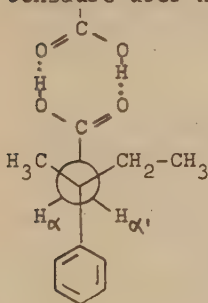


Abb. 4 Kernmagnetisches Resonanz-Spektrum des 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds (29) bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerer Standard (20-proz. Lsg. in CCl_4)

die ein Singlett und nicht ein AB-System besitzt. Dies muß durch Einschränkung von Rotationen verursacht sein. Zwei Möglichkeiten können dabei eine Rolle spielen.

a) Die Carbonsäuregruppe ist symmetrisch hinsichtlich des Protons, da die beiden O-Atome abwechselnd als Carbonyl- bzw. Hydroxyl-Sauerstoffe vorliegen. In der Aldehyd-Gruppe ist dies nicht der Fall. Falls die Rotation der Aldehyd-Gruppe eingeschränkt ist, können die beiden α -H-Atome sich in verschiedener chemischer Umgebung befinden. Der schnelle Protonenaustausch in der Carbonsäuregruppe verhindert dies. Das STEWART-BRIEGLEB-Modell zeigt wohl starke sterische Hinderung an, aber gerade die Aldehydgruppe sollte relativ frei drehbar sein.

b) Eine zweite Deutungsmöglichkeit liegt darin, daß die Carbonsäure über H-Brücken in CCl_4 als Dimeres vorliegt. Die



Carbonsäuregruppe ist daher ein sterisch extrem großer Rest, sodaß die Rotation um die Bindungsachse $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ völlig aufgehoben ist. In dieser Konformation befinden sich die beiden Protonen in praktisch identischer chemischer Umgebung, sodaß sie die gleiche chemische Verschiebung besitzen, weshalb sie sich nicht gegenseitig aufspalten

(kein AB-Spektrum) und als Singlett erscheinen.

Im Aldehyd hingegen sind mehrere Konformere möglich, die unterschiedlich besetzt sind (vgl. Abb.5), weshalb die beiden Protonen H_α und H_α' sich im Mittel in verschiedener chemischer Umgebung befinden, verschiedene chemische Verschiebung besitzen und sich gegenseitig aufspalten (ABX-Spektrum).

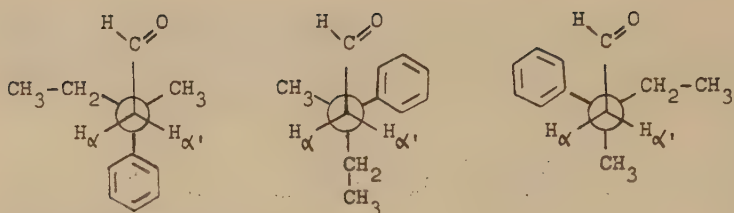
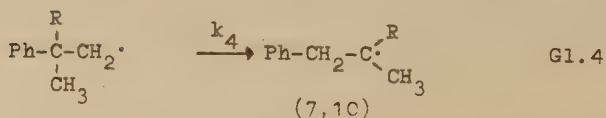
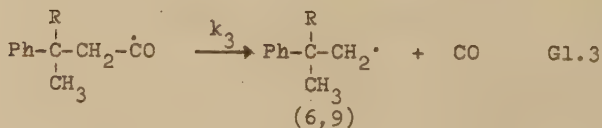
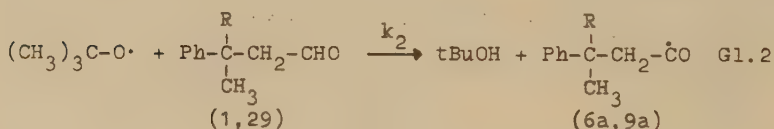
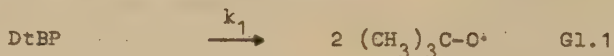


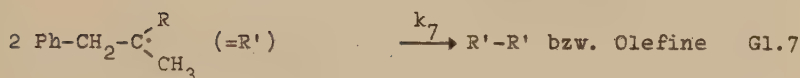
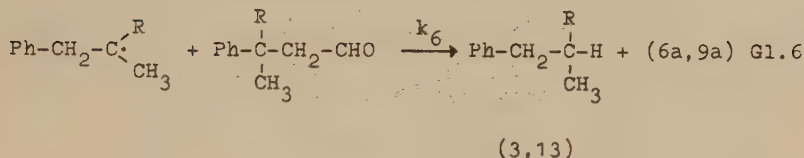
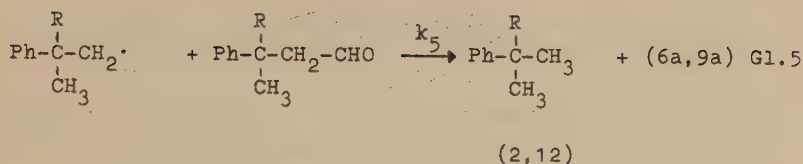
Abb.5. Konformere von (29)

Die zusätzliche schwache Aufspaltung der Methylengruppe in der Äthylgruppe in allen drei Verbindungen muß auch durch gehinderte Rotation verursacht sein, eine eindeutige Interpretation läßt sich aber derzeit nicht geben.

4. Decarboxylierung von racem. 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29)

WINSTEIN und SEUBOLD¹² haben die früher nur photochemisch in der Gasphase durchgeführte Aldehyddecarboxylierung erstmals in flüssiger Phase mit Di-tert.-butyl-peroxyd (DtBP) als Initiator untersucht und am Beispiel des β-Phenyl-isovaleraldehyds den Mechanismus formuliert.



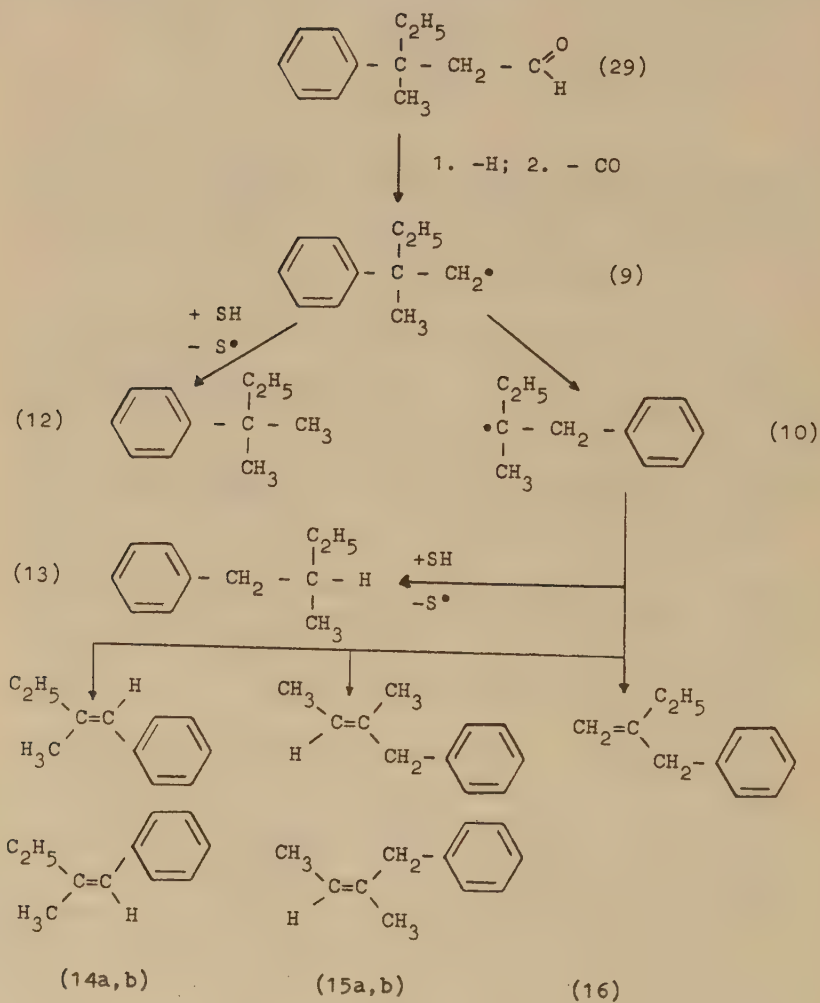


$R = \text{CH}_3$ (Neophylaldehyd)¹², $R = \text{C}_2\text{H}_5$ (3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29))

Für $R = \text{C}_2\text{H}_5$ entstehen die gesättigten Kohlenwasserstoffe tert.-Amylbenzol (12) und 2-Benzylbutan (13) nach Gl.5 bzw. Gl.6, ein Gemisch von 5 Olefinen als Kettenabbruchprodukte in Gl.7 (vgl. Reaktionsschema Seite 24).

In Tab.2 und 3 sind die Ergebnisse der Decarbonylierungsversuche, die mit 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd in Chlorbenzol bei $129.7 \pm 0.1^\circ$ nach zwei Methoden durchgeführt wurden, zusammengestellt. Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe der Gaschromatographie an 6m Flexol-Stahlsäulen bei $170-173^\circ$ und Wasserstoff (2.5 atm.) als Trägergas ausgeführt (s. Versuchsteil). Die Ergebnisse stehen mit dem vorgeschlagenen Kettenmechanismus¹² gut im Einklang. Mit zunehmender³⁸⁻⁴⁰ Verdünnung nimmt, wie im Falle der β -Aryl-isovaleraldehyde, die Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen ab, die der einzig aufgefundenen Kettenabbruchprodukte, der Olefine, zu.

Reaktionsschema



Tab.2 Radikalische Decarbonylierung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd in Chlorbenzol mit Di-tert.-butyl-peroxyd (DtBP) bei $129.7 \pm 0.1^{\circ}$

Nr.	Aldehyd Mol/l	Mol DtBP	CO	Ausb. an	Umlage-	k_4/k_5 = r
		Mol Aldehyd	%d.Th.	KW %d.Th.	rung %	
1	5.60 ^a	0.246	92.5	71.7	73.8	7.2 $\pm$ 0.4
2	5.60 ^{a,c}	0.305	79.3	53.1	74.0	7.3 $\pm$ 0.4
3	5.60 ^{a,c}	0.305	80.2	54.8	73.4	7.0 $\pm$ 0.4
4	2.00 ^a	0.198	70.1	68.4	87.8	7.1 $\pm$ 0.7
5	1.54 ^b	0.194	102.0	80.6	88.8	5.9 $\pm$ 0.7
6	1.54 ^b	0.194	-	80.1	88.9	5.9 $\pm$ 0.7
7	1.00 ^a	0.219	-	42.3	92.5	6.2 $\pm$ 0.9
8	1.00 ^a	0.219	-	33.4	91.7	5.5 $\pm$ 0.8
9	0.622 ^a	0.435	71.9	40.1	94.5	5.4 $\pm$ 1.0
10	0.622 ^a	0.435	67.7	50.3	94.6	5.6 $\pm$ 1.1

a) Methode A; b) Methode B; c) Aldehyd $[\alpha]^{25-26}_D - 13.4^{\circ}$,
0.5 dm in Substanz, d 0.987;

C.RÜCHARDT^{38,39} hat die kinetische Gleichung Gl.8 für das bei der Decarbonylierung der β -Aryl-isovaleraldehyde auftretende Konkurrenzsystem Gl.4; Gl.5 abgeleitet, wobei im Gegensatz zu SEUBOLD¹⁴, die Änderung der Aldehydkonzentration während der Decarbonylierung berücksichtigt wird. Dieselbe Gleichung war auch im Falle des 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds ($R = C_2H_5$ (29) anwendbar und durch graphische Auswertung³⁸ der experimentellen Ergebnisse wurde die Konkurrenzkonstante r für den 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) bestimmt.

Tab.3 Ausbeute der Kohlenwasserstoffe bei der Decarbonylierung
der in Tab.2 angeführten Versuche (Zusammensetzung in %)

Nr.	t-Amyl- benzol (12)	2-Benzyl-			2-Methyl-1-phenyl-	
		-butan (13)	-buten-1 (16)	-buten-2 (15a,b)	-buten-1(cis/trans) (14a,b)	
1	26.22	71.39	a)	1.19	0.27	0.93
2	26.00	71.07	a)	1.84	0.39	0.70
2 ^b	26.16	70.79	a)	1.96	0.37	0.70
3	26.64	70.20	a)	2.09	0.31	0.76
3 ^b	25.65	70.92	a)	2.32	0.37	0.74
4	12.20	75.14	5.08	4.33	0.67	2.64
5	11.16	77.78	6.64	2.41	0.63	1.38
6	11.09	77.58	6.10	3.08	0.84	1.38
7	7.41	66.10	14.82	8.14	0.85	2.68
8	8.27	50.93	20.50	15.71	1.20	3.39
9	5.48	66.01	11.38	8.01	1.60	7.52
10	5.43	68.74	13.95	5.81	1.58	4.49

a) 2-Benzyl-buten-1 ist im 2-Benzylbutan-Peak enthalten, was
keinen Einfluß auf die in die Bestimmung von r eingehende
% Umlagerung hat; b) Rohprodukt ohne Markierer analysiert

$$\text{Gl.8} \quad r \ln \frac{(B_0) + r}{r} = (D_{\infty});$$

(B_0) = Aldehyd-Anfangskonzentration, (D_{∞}) = Endkonzentration an 2-Benzylbutan (13), r = Konkurrenzkonstante k_4/k_5 ; (Formelbild Seite 22)

Betrachtet man in Gl.8 r und (D_{∞}) als Unbekannte, so kann man bei bekanntem (B_0) und durch beliebige Wahl von r den entsprechenden (D_{∞}) -Wert errechnen. Setzt man für r verschiedene Zahlen ein, die im Bereich des aus dem Experiment erwarteten Wertes liegen, so läßt sich der theoretische

Kurvenverlauf von Gl.8 graphisch für verschiedene (B_0) darstellen. Für alle verwendeten Aldehyd-Anfangskonzentrationen (B_0) wurde der Kurvenverlauf von Gl.8 in Abb. 5 aufgetragen. Der Ordinatenabschnitt der Stelle der Kurve, die dem experimentell bestimmten (D_{00}) entspricht, ist die Konkurrenzkonstante r . Um (D_{00}) zahlenmäßig festzulegen, wurden die gefundenen %-Isomerisierung mit der Aldehyd-Anfangskonzentration multipliziert. Damit ist die Annahme verbunden, daß die Radikale (9) und (10) gleichmäßig in die Nebenreaktionen eingehen

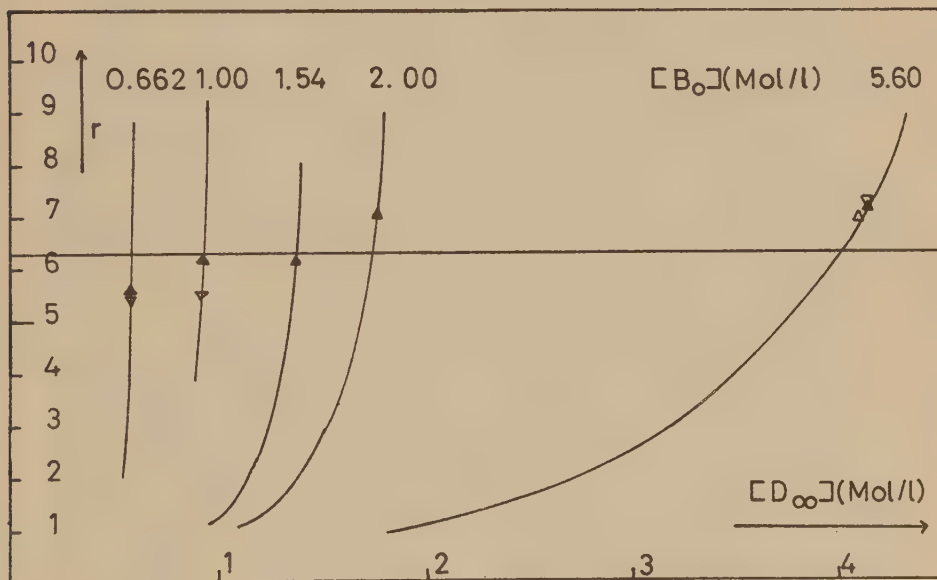


Abb.5 Graphische Ermittlung der Konkurrenzkonstante
 $r = k_4/k_5$

Nimmt man bei der gaschromatographischen Bestimmung der %-Umlagerung, die zur Ermittlung von (D_{∞}) dient, einen Fehler von $\pm 1\%$ an, so erhält man auf diese Weise die in Tab.2 aufgeführten Konkurrenzkonstanten, wobei naturgemäß durch die starke Steigung der Kurve für niedere Anfangskonzentrationen der Fehler am größten ist. Abb.5 läßt erkennen, daß unabhängig von der Aldehydkonzentration bei gleicher Temp. innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Konkurrenzkonstante von 6.3 ± 0.7 gefunden wird, wobei eher ein etwas höherer Wert als richtig anzusehen ist, wenn man die gute Übereinstimmung der Werte für die Konzentrationen 5.60 und 2.00 Mol/l betrachtet und die große Fehlerbreite bei kleinen Konzentrationen berücksichtigt.

Ob der bei niederen Konzentrationen beobachtete Trend nach zu kleinen Werten durch Polymerisation anwesender Olefine verursacht ist oder zufällig eintritt läßt sich nicht entscheiden. Die Versuche wurden in sehr kleinen Ansätzen durchgeführt, wodurch zusätzliche Fehlermöglichkeiten auftreten.

Vergleicht man die Konkurrenzkonstante $r = 6.3 \pm 0.7$ des 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds ($R = C_2H_5$) bei 129.7° mit der bei derselben Temp. bestimmten des β -Phenyl-isovaleraldehyds ($R = CH_3$; $r = 2.76^{38}$), so zeigt sich, daß der Phenylrest im 2-Methyl-2-phenyl-butylradikal (9) eine um den Faktor 2.2 bis 2.5 stärkere Wanderungstendenz als im β -Phenyl-isobutylradikal (6) besitzt. Ob die Annahme, daß k_5 in beiden Fällen identisch ist, hier noch gerechtfertigt ist, sei indes dahingestellt.¹⁵

Wie läßt sich nun dieser beschleunigende Effekt beim Übergang von einer Methyl zu einer Äthylgruppe am quartären Kohlenstoffatom erklären?

Betrachtet man die in Tab.4 aufgeführten Werte der radikalischen Decarbonylierung der Aldehyde vom Neophyltyp, so lassen sich aus den %-Umlagerung in 1 m Lösung keine Schlüsse ziehen, da sich die Werte zu wenig voneinander unterscheiden. Anders ist dies bei der Zersetzung der reinen Aldehyde.

Tab.4 Peroxydkatalysierte Decarbonylierung von Aldehyden des Neophyltyps

Aldehyd	T °C	Konz.	%-Umlag.	Lit.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	130	1 M/l ^{a)}	84.0	38
	130	rein	53.0	38
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\ \diagup \end{array}$	132	1 M/l ^{b)}	92.0	15
	140	rein	63.0	15
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	130	1 M/l ^{b)}	92.0	
	130	rein	74.0	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\ \diagdown \end{array}$	132	1 M/l	94.0	15
	140	rein	89.0	15

a) o-Dichlorbenzol; b) Chlorbenzol

Für das Ansteigen der %-Umlagerung in der Reihe vom β -Phenyl-isovaleraldehyd zum 1-Phenyl-cyclohexyl-acetaldehyd sind folgende Effekte in Betracht zu ziehen.

Im umgelagerten Radikal ist die Pressung der Wirkungsradien der verschiedenen Reste zweifellos geringer als im nicht umgelagerten Radikal, wodurch sich die in derselben Richtung zunehmende 1.2-Wanderungstendenz des Phenylrestes erklären läßt. Der sterische Anspruch der Äthylgruppe ist dabei etwa gleich groß wie der eines cyclischen Restes. Daneben ist zu berücksichtigen, daß im Cyclopentan-Ring die Phenylwanderung dadurch begünstigt wird, daß ein Ring-C-Atom von sp^3 - in eine sp^2 -Hybridisierung übergeht, wodurch die konformative Spannung im Cyclopentan-Ring vermindert wird.- Die Phenylwanderung im Falle des 1-Phenyl-cyclohexyl-acetaldehyds ist durch den Übergang von einer sp^3 - in eine ungünstigere sp^2 -Hybridisierung gekennzeichnet, was mit einer Verschlechterung der konformativen Verhältnisse (I-Strain¹⁴¹) verbunden ist. Man sollte deshalb im Falle des 1-Phenyl-cyclohexyl-acetaldehyds eine geringere Phenylwanderungstendenz erwarten als beim 1-Phenyl-cyclopentyl-acetaldehyd, wenn die konformative Spannung einen vorherrschenden Einfluß auf die Umlagerung ausübt.

In der Tat verlief die Zersetzung von Azo-nitrilen von Cyclo-alkanonen¹⁴⁶ in Toluol beim Azonitril des Cyclopentanons um den Faktor 11.5 rascher als beim Azonitril des Cyclohexanons, was deutlich den Einfluß der Konformationsspannung auf die Radikalbildungstendenz zeigt. Diese Beobachtung ist gleichbedeutend mit der größeren Bildungstendenz des nahezu ebenen Cyclopentyl-Radikals.

Dieser, durch die Änderung der konformativen Spannung hervorgerufene Effekt fehlt bei der Decarboxylierung von Aldehyden des Neophyltyps. Vielmehr ist eine Zunahme der % Umlagerung in der Richtung Cyclopentyl- Cyclohexyl-Rest zu beobachten.

Es läßt sich daraus schliessen, daß vorwiegend sterische Faktoren und weniger konformative für die 1.2-Wanderung des Phenylrestes verantwortlich zeichnen. Im Übergangszustand, der der verbrückten Formel (11) nahestehen sollte, besitzt das β -C-Atom noch tetraedrische Konfiguration.

5. Decarbonylierung des D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds

Obwohl in Chlorbenzol bei 2.00 bzw. 1.54 Mol/l Aldehyd (29) am meisten des interessierenden 2-Benzyl-butans (13) gebildet wurde, habe ich die Zersetzung des reinen Aldehyds (5.60 Mol/l) vorgezogen. Es standen nur kleine Proben aktiven Aldehyds (29) zur Verfügung und ohne Lösungsmittel war die Isolierung der Kohlenwasserstoffe (12-16) durch Destillation zur Drehwertbestimmung am einfachsten, nachdem kein präparativer Gaschromatograph zur Abtrennung von 2-Benzylbutan (13) zugänglich war.

Die Versuche mit 68.4-proz. optisch reinem D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd ($[\alpha]_D^{25} -13.4$, 0.5 dm in Substanz, d 0.987) sind in Tab.2 und 3 unter Nr. 2 und 3 aufgeführt. Die bei der Destillation des rohen Decarbonylierungsproduktes isolierte farblose Flüssigkeit zeigte als Drehwert $\alpha_D^{25} -0.03$ (0.5 dm in Subst.). Das vermessene Produkt enthält 70.5 % 2-Benzylbutan (13), d.h., daß der abgelesene Drehwert $\alpha_D^{25} -0.03$ nur 70.5 % des im Produkt vorliegenden 2-Benzylbutans ist. Das 2-Benzylbutan aus der Decarbonylierung besitzt daher den maximalen Drehwert $\alpha_D^{25} -0.04$ (0.5 dm in Subst.) und der maximale spez. Drehwert errechnet sich zu

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{1 \cdot d} = \frac{-0.04}{0.5 \cdot 0.858} = -0.093;$$

Daraus errechnet sich der Gehalt an optisch aktiver Verbindung mit Hilfe des von LETSINGER⁶⁶ für L-2-Benzylbutan mit $[\alpha]_D^{25} +11.6^\circ$ (d = 0.858) angegebenen maximalen spez. Drehwert wie folgt:

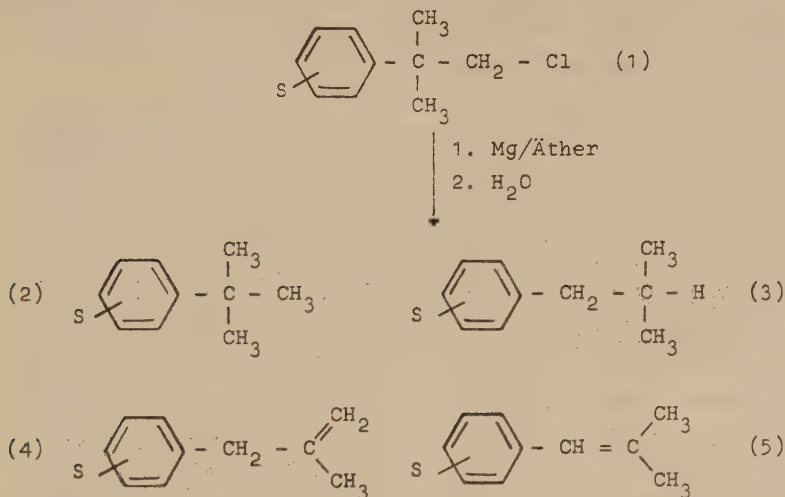
$$\% D = \frac{100 \cdot (-0.09)}{2 \cdot (-11.2)} + 50 = 50.4;$$

Dies entspricht einer Zusammensetzung von 50.4 % D und 49.6 % L oder 99.2 % Racemat und 0.8 % D. Ausgegangen wurde von 68.4 % Racemat und 31.6 % D, d.h. 0.8 entspricht 2.1 % von 31.6. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhaltung der optischen Aktivität von maximal 2.1 %.

Die beobachtete Racemisierung zeigt, daß bei der Decarbonylierung von Aldehyden des Neophyltyps nicht nur das primäre, zur Auswahl zwischen H-Entzug und Umlagerung fähige Radikal (6,9) auftritt^{19,38-40}, sondern auch das freie isomerisierte tert.-Radikal (7,10) vollständig durchlaufen wird. Über das Auftreten einer verbrückten Zwischenstufe (8) sind vorläufig keine Aussagen möglich.

IV. Über das Auftreten von Radikalen bei der Bildung von substituierten β -Aryl-isobutyl-magnesiumchloriden

Isomerenfreie β -Aryl-isovaleraldehyde^{38,39} wurden in unserem Arbeitskreis aus β -Aryl-isobutylmagnesiumchloriden und Orthoameisensäureestern dargestellt. Nach Hydrolyse der gleichen Grignard-Verbindungen ließen sich im Gaschromatogramm neben den substituierten tert.-Butylbenzolen (2) 1-6 % dreier Nebenprodukte feststellen. Ein Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen unabhängig synthetisierter Proben^{38,39} ließ vermuten, daß es sich dabei um Isobutylbenzol (3), 3-Phenyl-isobuten-1 (4) und β , β -Dimethylstyrol (5) bzw. deren substituierte Vertreter handelt.



Es war daher zu befürchten, daß die beschriebenen β -Aryl-isovaleraldehyde^{38,39} durch Aryl-pivaldehyde verunreinigt waren. Da dies zu einer Verfälschung der Ergebnisse der radikalischen Decarbonylierung^{38,39} geführt hätte, wurde diese Nebenreaktion näher untersucht.

1. Bildungsweise und Konstitution der Grignard-Verbindungen

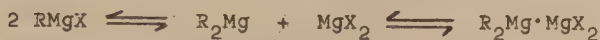
Obwohl durch die Entdeckung der Grignard-Verbindungen um die Jahrhundertwende die präparative organische Chemie außerordentlich befruchtet wurde, ist die Erforschung ihrer Bildungsweise^{74,106-108} und Struktur¹⁰⁹⁻¹¹⁸ noch in stetem Fluß.

Ohne eindeutigen Beleg wird meist angenommen, daß die Bildung von Grignard-Verbindungen über Radikalketten abläuft. KHARASCH et al.⁷⁴ führten Disproportionierungsprodukte und Dimere auf Radikale zurück, die an der Oberfläche des Magnesiums gebunden bleiben. T.T.TSAI, W.E.McEWEN und J.KLEINBERG¹¹⁸ deuteten Elektrolyse-Versuche von Brombenzol in Pyridin an Magnesium-Elektroden in der Weise, daß für die Bildung von Grignard-Verbindungen eine Radikalkette anzunehmen sei. Diese Aussage steht auch im Einklang mit der Auffassung anderer Autoren¹¹⁹⁻¹²¹ über die Wirkung von Jod bei der Aktivierung des Magnesiums.

Da bei allen Reaktionen, die eindeutig über freie Radikale verlaufen, optisch aktive Verbindungen racemisieren,⁴¹ muß man erwarten, daß mit der Bildung von Grignard-Verbindungen ebenfalls Racemisierung verbunden ist, was auch im allgemeinen der Fall ist. H.M.WALBORSKY und A.E.YOUNG¹²² gelang es aber erstmals eine optisch aktive Grignard-Verbindung aus (+)-1-Bromo-1-methyl-2.2-diphenyl-cyclopropan darzustellen, was gleichbedeutend mit dem Erhalt der optischen Aktivität am Asymmetriezentrum eines Radikals wäre. Die Tatsache, daß die Reaktion an der Metalloberfläche stattfindet und die Radikale womöglich extrem kurzlebig sind läßt die Retention der optischen Aktivität nicht unbedingt als Widerspruch erscheinen.

Während der Radikalkettenmechanismus für die Bildung von Grignard-Verbindungen weitgehend angenommen wird, ist die Konstitution der Grignard-Verbindungen bis heute Gegenstand von Hypothesen geblieben.

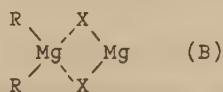
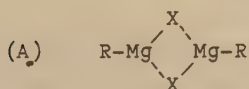
Am häufigsten wurde die Zusammensetzung von Grignard-Reagentien durch folgende Gleichgewichte⁷⁴ wiedergegeben.



Vor einigen Jahren haben DESSY, WOTIZ, HOLLINGSWORTH und Mitarbeiter¹¹³⁻¹¹⁷ Experimente beschrieben, die gegen die Existenz von RMgX im Grignard-Gleichgewicht sprachen. Das Fehlen eines Austausches von Magnesium zwischen $\text{Mg}^{28}\text{Br}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ in ätherischer Lösung führte sie zu diesem Schluß. Es wurde auch der Beweis dafür erbracht, daß äquimolare Gemische von MgBr_2 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ die gleichen Eigenschaften besitzen wie das Grignard-Reagens. Sie leiten daraus ab, daß das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite liegt und damit die schon von P. JOLIBOIS¹¹⁰ postulierte Formel $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$ die Struktur der Grignard-Verbindung am besten wiedergibt, zumal auch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen¹²³ in Äther und Tetrahydrofuran dafür sprechen.

Kürzlich veröffentlichten ASHEY und BECKER¹²⁴ eine Arbeit, in der sie darlegen, daß in Tetrahydrofuran die monomere Spezies RMgX vorliege, die ursprünglich von GRIGNARD und später von SCHLENK¹¹¹ dem Grignard-Reagens zugeschrieben wurde. Sie konnten durch fraktionierte Kristallisation $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mg}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$ isolieren. Für $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{CH}_3\text{-O-CH}_3)$ wurde die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.¹²⁵

Im Gegensatz dazu scheint $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ in Äther in einem weiten Konzentrationsbereich dimer zu sein und es sind somit zwei Strukturen in Betracht zu ziehen.



DESSYs Arbeiten sprechen für die Struktur (B), während ASHEY und BECKER die Struktur (A), in Tetrahydrofuran eindeutig, in ätherischer Lösung bedingt, vorziehen.

Das Kapitel der Konstitutionsaufklärung der Grignard-Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, weshalb im Folgenden weiterhin R-Mg-X als Symbol für eine Grignard-Verbindung Verwendung finden soll.

2. Zum Mechanismus der Umlagerungsreaktion

β -Aryl-isobutyl- oder Neophylverbindungen besitzen, wie bereits ausgeführt, in verschiedenartigsten Reaktionen starke Tendenz zur Umlagerung. Zwischen folgenden Wegen als Ursache der beobachteten Isomerisierung mußte daher unterschieden werden.

- (1) Schwermetall-Verunreinigungen im Magnesium lösen eine KHARASCH-Reaktion und damit verbundene Radikalumlagerung^{9-11,90} aus.
- (2) Bei der Bildung von Grignard-Verbindungen aus Alkylhalogenid und Magnesium treten Radikale⁷⁴ auf, deren Umlagerung^{38,39} zur Bildung der Isomeren führt.
- (3) Ähnlich wie β -Phenyl-isobutylchlorid mit Natrium über eine Carben-Zwischenstufe zu isomerisierten Kohlenwasserstoffen führt, entsteht mit Magnesium in einer Nebenreaktion das Carben und seine Folgeprodukte.¹⁰²⁻¹⁰⁵
- (4) Die Grignard-Verbindung selbst isomerisiert sich im Zuge einer Carbanionen-Umlagerung⁹⁷ zu Phenyl-tert.-butylmagnesiumchlorid.
- (5) Bei der Zersetzung der Grignard-Lösung tritt eine isomerisierende Zwischenstufe auf.

Zur Überprüfung von Weg (1) wurden Versuche mit Magnesiumproben verschiedener Reinheit (s. Versuchsteil) unternommen, deren Ergebnisse in Tab.9 summarisch wiedergegeben sind. Es zeigt sich, daß selbst dreifach sublimiertes Magnesium, in

dem spektroskopisch keine Schwermetallspuren nachweisbar waren, eine ähnliche Ausbeute an Umlagerungsprodukten lieferte wie normales Grignard-Magnesium in Gegenwart von Spuren Kobalt(II)chlorid. Die KHARASCH-Reaktion ist daher nicht für die Isomerisierung verantwortlich.

Eine Isomerisierung der Grignard-Verbindung schien unwahrscheinlich⁹⁷, da aus einem primären Carbanion ein weniger stabiles tertiäres hervorgehen müßte, sie sollte aber auch experimentell ausgeschlossen werden. Der geringe, in seiner Richtung für Carbanion-Umlagerungen⁹⁷ unerwartete Substituenteneinfluß spricht dagegen. Zudem wurde eine Grignard-Lösung 60 Stdn. gekocht, wobei in etwa 12-stdg. Abstand Proben entnommen, hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert wurden. Ihre Zusammensetzung war innerhalb der Fehlergrenze unverändert.

Tab.9 Hydrolyse von p-X-Phenyl-isobutyl-magnesiumchloriden^a

Nr.	X	Mg ^b	mg-Atom Mg	mMol RCl	Ausb. an KW in %d. Th.	%Umlag. i. Prod.	Zahl d. Vers.
1	H	1	11.6	12.0	34-64	0.3-0.9	6
2	H	2	11.6	12.0	69	0.5-1.2	2
3	H	3	12.2	12.0	52-54	0.9-1.0	2
4	H	4	12.0	11.5	20-50	0.4-3.0	4
5	H ^c	1	12.0	12.0	54	2.8	1
6	H ^d	1	11.6	12.0	49	0.6	1
7	Cl	1	12.0	11.9	65-68	0.9-1.5	2
8	CH ₃ O	1	12.0	11.9	66-73	6.2-7.1	3

a) dargestellt in 10 ccm siedendem Äther; b) Sortenbezeichnung s. Versuchsteil, 4 = dreifach sublimiert; c) in siedendem Tetrahydrofuran; d) in Gegenwart von 4.8 mg Kobalt(II)-chlorid

Um zu entscheiden, ob die Isomerisierung während der Bildung oder der Hydrolyse der Grignard-Verbindung eintritt, setzte ich vor der Hydrolyse Tetralin zu, das größtenteils i. Vak. wieder abdestilliert wurde. Die Umlagerungsprodukte ließen sich neben etwas tert.-Butylbenzol nur im Destillat nachweisen, während die Hydrolyse des Destillationsrückstandes reines tert.-Butylbenzol lieferte. Die Isomerisierung tritt daher während der Grignard-Bildung ein.

WHITMORE¹⁰² hatte gezeigt, und ich kann es bestätigen, daß bei der Umsetzung von β -Phenyl-isobutylchlorid mit Natrium (4), (5) und 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan (ca. 11%) entstehen. Ähnliche Ergebnisse für Neopentylhalogenide wurden kürzlich^{104, 105} mit einem Carben-Mechanismus gedeutet. Um zu entscheiden, ob C a r b e n - Bildung während der Reaktion von β -Phenyl-isobutylchlorid mit Magnesium als Nebenreaktion eintritt, mußten die Umlagerungsprodukte eindeutig charakterisiert werden; insbesondere mußte überprüft werden, ob 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan gebildet wird.

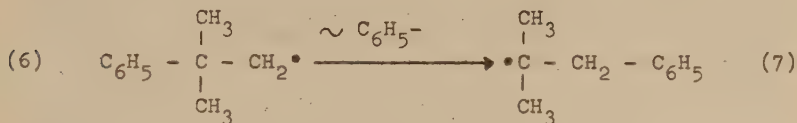
Aus einer im 1-Mol-Ansatz durchgeführten Synthese von β -Phenyl-isovaleriansäure durch Carboxylierung von β -Phenyl-isobutylmagnesiumchlorid ließen sich 8 % Kohlenwasserstoffe isolieren. Laut gaschromatographischer Analyse enthielt das Gemisch 57.3 % tert.-Butylbenzol (2), 7.8 % Isobutylbenzol (3), 13.5 % 3-Phenyl-isobuten-1 (4) und 21.3 % β , β -Dimethylstyrol (5). Ein künstliches Gemisch der Kohlenwasserstoffe (2)-(5) gleicher Zusammensetzung besaß ein identisches IR-Spektrum⁹⁴, in welchem die für 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan charakteristische Bande¹⁴² bei 1015/cm abwesend war. (2)-(5) ließen sich durch charakteristische Banden identifizieren.⁹⁴

Aus α -Methylstyrol, durch Umsetzung mit Methylenjodid und Kupfer-Zink-Legierung¹⁴³, gewonnenes 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan war auch im Gaschromatogramm neben den Kohlenwasserstoffen (2)-(5) leicht nachweisbar. Wurde es der Reaktion von β -Phenyl-isobutylchlorid mit Magnesium zugesetzt,

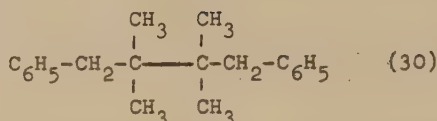
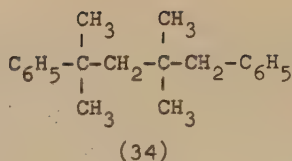
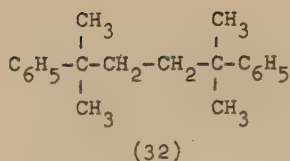
so konnte es im Gaschromatogramm des Hydrolysates der Grignard-Verbindung wieder quantitativ erfaßt werden. Die Nebenreaktion über ein Carben ist damit als Ursprung der Umlagerungsprodukte ausgeschlossen.

3. Zum Auftreten von Radikalen bei der Grignard-Reaktion

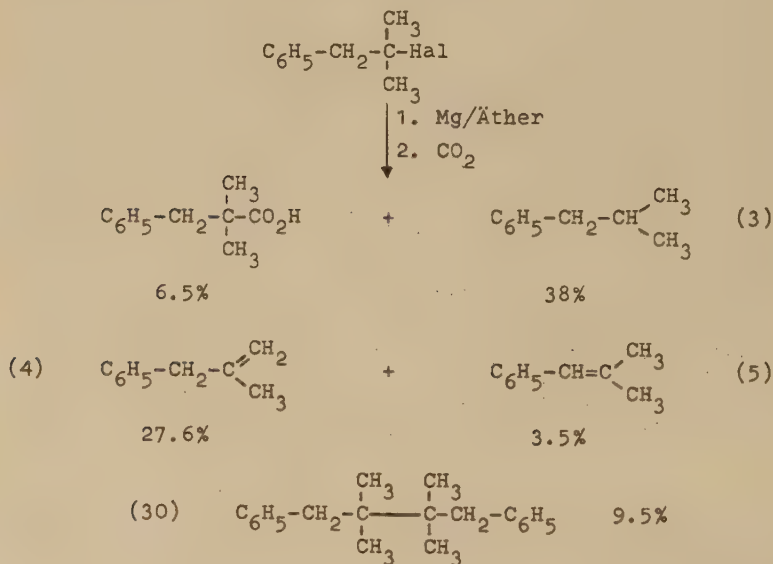
Die geschilderten Versuchsergebnisse sprechen - per exclusionem - für das Auftreten von β -Phenyl-isobutyl-Radikalen (6) und deren Umlagerung^{38,39} in Phenyl-tert.-butyl-Radikale (7) während der Bildung von β -Phenyl-isobutyl-magnesiumchlorid. Der geringe Substituenteneinfluß steht damit im Einklang.



Das Auftreten der Neophyl-Umlagerung kann als zusätzliches Beweisstück^{20,21} für das Auftreten der Radikal-Zwischenstufe bei der Grignard-Bildung gewertet werden. Die Radikale scheinen zur Isomerisierung nicht frei in der Lösung vorliegen zu müssen, da auch in den Dimeren das umgelagerte Molekülskelett nachgewiesen wurde. Aus der präparativen Synthese der β -Phenyl-isovaleriansäure wurde in 10 % d.Th. ein Gemisch der Dimeren (30,32,34) isoliert. Mittels der Kernresonanz-Spektroskopie war es möglich, zu analysieren, inwieweit sich die Dimeren von den Radikalen (6) und (7) ableiten. Die Spektren der synthetischen Proben von (32) und (30) zeigten, daß die chemische Verschiebung der Methylengruppe in Benzylstellung (30), $\tau = 7.37$, wesentlich von der Verschiebung der Methylengruppe in (32) mit $\tau = 8.67$ verschieden ist. Etwa 90 % von (6) und 10 % von (7) waren in die Dimeren eingegangen. Dabei fällt auf, daß das in der gleichen Reaktion isolierte Gemisch der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (2)- (5) wesentlich weitgehender (43 % s.S. 38) isomerisiert war. Das Radikal (7) zieht offensichtlich die Disproportionierung der Dimerisation vor, während (6) nicht disproportionieren kann.



Um die zu dieser Untersuchung führende Frage - sind die normalen Produkte dieser Grignard-Reaktion frei von Isomeren - zu beantworten, wurde Phenyl-tert.-butylbromid in die Grignard-Reaktion mit anschließender Carboxylierung eingesetzt. Dabei entstand die Carbonsäure nur in 6.5 % Ausbeute, während hauptsächlich Disproportionierungsprodukte (3)-(5) und das Dimere (30) gefunden wurden.



Als zur bereiteten Grignard-Lösung Tetralin zugefügt und davon i.Vak. wieder abdestilliert wurde, befand sich der Hauptteil der Kohlenwasserstoffe (3)-(5) im Destillat und nur untergeordnete Mengen im Hydrolysat des Rückstandes (vgl. Tab.10)

Tab.10 Ausbeute an Disproportionierungsprodukten und Hydrolyseprodukten bei der Reaktion von Phenyl-tert.-butylmagnesiumbromid und anschließender Hydrolyse

Ausbeute in % d.Th.	(3)	(4)	(5)
mit Tetralin abdest.	45.7	12.7	9.0
im Hydrolysat	2.7	0.5	1.0

Die Nebenreaktion wurde hier zum Hauptweg. Es läßt sich daraus schließen, daß die bei der Bildung von β -Phenyl-isobutylmagnesiumchlorid zu etwa 1-6 % entstehenden Phenyl-tert.-butyl-Radikale (7) zu über 90 % in die flüchtigen Kohlenwasserstoffe und Dimeren eingehen und das normale Grignard-Produkt im wesentlichen frei von Isomeren ist.

V. Wanderungsverhältnisse bei der KHARASCH-Reaktion von β -Aryl-isobutylchloriden

1. Die KHARASCH-Reaktion und die vorgeschlagenen Mechanismen

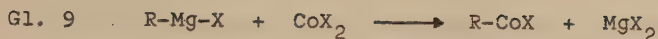
Von KHARASCH und seinen Schülern wurde gefunden, daß Salze der Übergangsmetalle die Reaktion zwischen Grignardverbindungen und Alkylhalogeniden katalysieren.⁷⁴ Typisch sind Umsetzungen mit Alkyl- bzw. Arylhalogeniden, die durch Eisen-, Nickel-, Chrom- und Kobaltsalze (Kobalt(II)chlorid scheint am wirksamsten zu sein) katalysiert werden.⁷⁵ Obwohl Gemische aus Arylhalogeniden und Grignard-Verbindungen lange Zeit stabil sind, bewirken wenige Prozent an wasserfreiem Kobalt(II)chlorid eine heftige Reaktion, die zu hohen Ausbeuten an Dimeren und Disproportionierungsprodukten führt, welche aus beiden Reaktionspartnern stammen und deren Entstehung meist durch das Auftreten von Radikalen gedeutet wird. Im Folgenden erhielten diese Reaktionen die Bezeichnung KHARASCH-Reaktionen.

Als Beweis für den radikalischen Ablauf wurden die Bildung von Dimeren,⁷⁶⁻⁷⁹ das Auftreten von Bicumyl bei Anwesenheit von Cumol⁷⁶, das Abfangen von Benzylradikalen mit Anthracen⁷⁷, die Bildung von 3.4-Di-p-methoxyphenyl-n-hexan aus 1-p-Methoxyphenyl-propylbromid⁷⁸ und die Umlagerung intermediär gebildeter Neophylradikale^{9,10} angeführt.

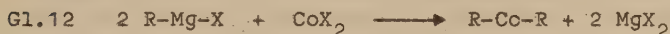
Es erhebt sich nun die Frage, wie diese Radikale gebildet werden.

Der Mechanismus der KHARASCH-Reaktion zeigt noch viele Unklarheiten; im wesentlichen werden zwei Alternativen diskutiert.

KHARASCH und REINMUTH bevorzugten als Arbeitshypothese das Auftreten von Kobaltsubhalogeniden $\text{CoX}\cdot$ als Kettenträger,⁷⁴ gemäß den Gleichungen G1.9-G1.11



A.L.WILDS und W.B.McCORMACK⁸² haben dieses Reaktionsschema auf Grund ihrer Beobachtungen kritisiert. Den zwingendsten Grund für ihre Kritik sehen sie darin, daß ein unabhängiger Beweis für das Auftreten einwertigen Kobalts fehlt und daß ein Gemisch aus Grignardverbindung und Kobalt(II)chlorid auch nach längerem Aufbewahren oder Erhitzen - beides Bedingungen, welche die instabile Zwischenstufe nicht überleben sollte - noch die Fähigkeit besitzt, mit Alkylhalogeniden zu reagieren. Sie schlagen daher einen anderen Reaktionsweg vor, bei dem fein verteiltes, hochaktives Kobalt als reaktive Zwischenstufe fungiert:

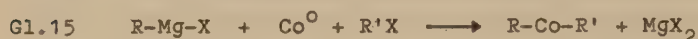


Diese Möglichkeit ist dem Vorschlag KHARASCHS vorzuziehen, insbesondere seit T.L.CHU und J.V.FRIEL⁸³ durch konduktometrische Untersuchungen, in Verbindung mit spektroskopischen und magnetischen Daten, zeigen konnten, daß das Natrium-naphthalin-radikal-ion Kobalt(II)chlorid durch einen Zweielektronenübergang direkt zu kolloidalem, sehr reaktivem Kobalt(0) reduzieren kann.

M.S.KHARASCH und E.K.FIELDS⁷⁵ sowie W.B.SMITH⁸⁴ wendeten dagegen ein, daß weder pyrrophores Kobalt, noch durch Reduktion gewonnenes kolloidales Kobalt mit Aryl- bzw. Alkylhalogeniden reagieren. Diese Einwände konnten von F.W.FREY⁸⁵ entkräftigt werden, da Kobalt - unabhängig davon, ob es aus

Kobalt(II)chlorid durch Reduktion mit Natrium-naphthalinradikationen oder mit Grignard-Verbindungen gewonnen war - nur dann mit Alkylhalogeniden reagierte, wenn überschüssiges Grignard-Reagens vorhanden war. Es entstehen die gleichen Produkte wie bei der normalen KHARASCH-Reaktion. Es handelt sich also nicht etwa um eine normale WURTZ-Synthese⁸⁶ des metallischen Kobalts mit Alkylhalogeniden.

FREY modifizierte daher den Mechanismus von WILDS und MCCORMACK, indem Gl.14 ersetzt wird durch

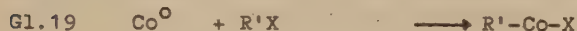
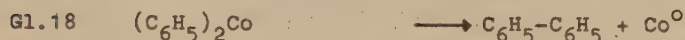
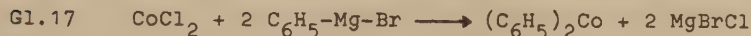


Die hohen Ausbeuten an Biphenyl bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid, die durch den Zerfall von Diphenylkobalt⁸⁷ deutbar waren, werden bei der Annahme gemischter Aryl-Alkyl-Kobalt-Verbindungen allerdings schwer erklärbar.

W.B.SMITH⁸⁸ wies bei der stöchiometrischen Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Kobalt(II)halogeniden die Bildung metallischen Kobalts nach und M.TSUTSUI⁸⁹ gelang es, Mesityl-magnesiumbromid mit Kobalt(II)chlorid in Tetrahydrofuran in Dimesityl-kobalt(II) umzusetzen. Damit ist der Beweis für die Existenzfähigkeit organischer Kobaltverbindungen erbracht.^{95,96}

H.ZEISS diskutierte auch eine ionische Variante des Reaktionsablaufs⁸⁰, bei dem Carboniumionen für die Produktverteilung verantwortlich sind. Die Bildung der Diaryl-kobalt-(II)verbindung wurde dabei in Analogie zur Reaktion von Chrom(II)chlorid mit Phenylmagnesiumbromid gestellt. Sowohl Kobalt(II)chlorid als auch Chrom(II)chlorid wird durch Phenylmagnesiumhalogenid über Diphenylkobalt(II) bzw. Diphenylchrom(II) leicht reduziert. Während sich nun Diphenyl-chrom(II) als π -Komplex in einer Redox-Umlagerung

stabilisieren kann, fehlt beim postulierten instabilen Diphenyl-kobalt(II) wegen der zu hohen Elektronenzahl diese Möglichkeit. Vielmehr wird vermutet, daß der Redox-Zerfall

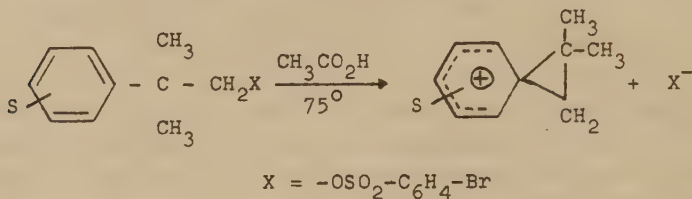


des Diphenyl-kobalt(II) quantitativ zu Biphenyl und "naszierendem" Kobalt(0) führt. Das letztere wird unter Elektronenabgabe an benachbarte Moleküle sofort oxydiert und dadurch in seiner zweiwertigen Form einer erneuten Reduktion durch Phenylmagnesiumhalogenid zugänglich. Für die meisten Produkte lassen sich über Proton-Eliminierungen oder Reaktion mit vorhandenem bzw. durch Austausch gebildetem Grignard-Reagens Bildungswege postulieren.

Auch L.H.SLAUGH⁹⁰ interpretierte verschiedene KHARASCH-Reaktionen über kobalt-katalysierte Austauschreaktionen zwischen Grignard-Verbindungen und Alkylhalogeniden mit normalen, nicht radikalischen Folgereaktionen. So konnte er zeigen, daß das bei der durch Kobalt(II)bromid katalysierten Umsetzung von 3-Phenoxy-propylbromid mit Grignard-Verbindungen gebildete Cyclopropan aus 3-Phenoxy-propylmagnesiumbromid gebildet wird und nicht wie früher angenommen aus einem 3-Phenoxy-propylradikal. KHARASCHs Schüler messen diesem Reaktionsablauf hingegen nur untergeordnete Bedeutung bei.⁹¹

Dieser kurze Abriß sollte zeigen, daß der Mechanismus der KHARASCH-Reaktion in vielen Punkten noch ungeklärt ist und immer noch seiner endgültigen Aufklärung harret.

Die bei Neophylhalogeniden beobachtete Umlagerung^{9,10} bietet die Möglichkeit, zwischen ionischen und radikalischen Reaktionen zu unterscheiden. Sowohl ionische als auch radikalische Neophylumlagerungen sind bekannt, und der unterschiedliche Einfluß der Substituenten wurde eindeutig aufgezeigt. R.HECK und S.WINSTEIN⁹² bestimmten die RG-Konstanten der Acetolyse substituierter Neophyl-p-brombenzolsulfonate, wobei die Ionisation ausschließlich unter Nachbargruppenbeteiligung zu den verbrückten Phenoniumionen führt.

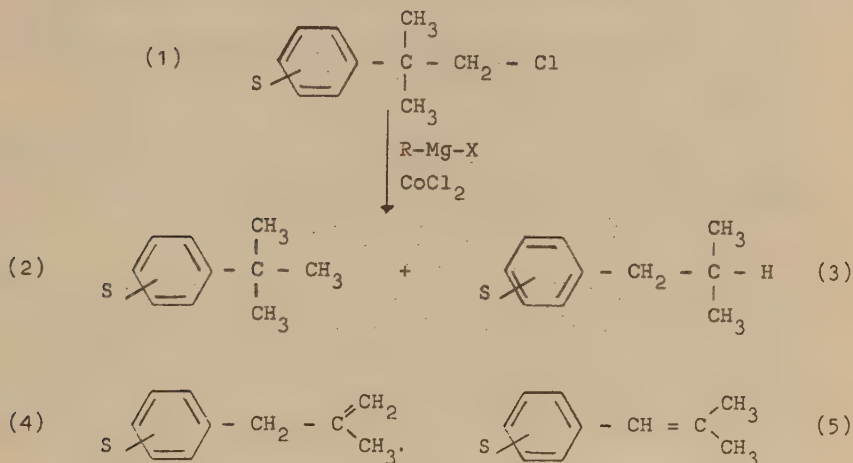


Die p-Methoxygruppe beschleunigt um den Faktor 88.5, p-Carbomethoxy-neophyl-p-brombenzolsulfonat solvolysiert hingegen 53 mal langsamer als die unsubstituierte Verbindung. Der Substituenteneinfluß auf die Umlagerung von Neophylradikalen ist unabhängig von der Art der Erzeugung und wesentlich geringer. Er wirkt in entgegengesetzter Richtung, wie bei der peroxydkatalysierten Decarbonylierung von β -Aryl-isovaleraldehyden³⁸⁻⁴⁰ und bei der Thermolyse von β -Aryl-per-isovaleriansäure-tert.-butylestern¹⁹ nachgewiesen wurde.

2. KHARASCH-Reaktion substituierter β -Aryl-isobutylchloride

KHARASCH und URRY^{9,10} hatten bei der Umsetzung von Neophylchlorid oder p-Methyl-neophylchlorid mit Kobalt(II)chlorid und Grignard-Verbindungen jeweils 50 % Umlagerung festgestellt. Dasselbe Ausmaß der Isomerisierung wurde bei der peroxydkatalysierten Decarbonylierung von Neophyl- und p-Methyl-neophylaldehyden^{10,12,14} gefunden. Diese Übereinstimmung kann jedoch nur zufälliger Natur sein, da der Grad der Isomerisierung bei der Radikalumlagerung stark von der Konzentration und der Qualität anwesender H-Donoren abhängt (Lit. 14,34,38-40).

Da es sich zeigte, daß das verwendete p-Methyl-neophylchlorid nicht frei von Isomeren war³⁹ und die Analyse der schwer trennbaren Kohlenwasserstoffe (2)-(5) zudem nur durch



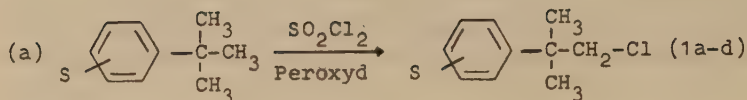
(1)-(5)	a	b	c	d	e	f
S =	H	p-Cl	m-F	p-F	p-CH ₃ O	o-CH ₃ O

fraktionierte Destillation erfolgte, kommt diesen Ergebnissen nur qualitative Bedeutung zu. Eine erneute und erweiterte Bearbeitung der KHARASCH-Reaktion substituierter Neophylchloride (1a-f) wurde daher unternommen, zumal die Gaschromatographie als überlegene Analysenmethode Anwendung finden konnte.

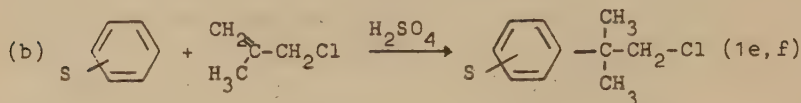
a) Synthese der β -Aryl-isobutylchloride

Zur Synthese der β -Aryl-isobutylchloride (1a-f) fanden zwei Reaktionen Anwendung:

Die radikalische Seitenkettenschlorierung substituierter tert.-Butylbenzole mit Sulfurylchlorid und Dibenzoyl-peroxyd-Katalyse.³⁸



oder die Friedel-Crafts-Reaktion der entsprechenden Aromaten mit Metallylchlorid und Schwefelsäure.^{38,129}



Der unsubstituierte Vertreter wurde auf beiden Wegen synthetisiert,³⁸ die p-Chlor, p-Fluor- und m-Fluor^a-Verbindung nach Weg (a), o- und p-Methoxy-neophylchlorid entstand aus Anisol nach Weg (b), sie ließen sich durch fraktionierte Destillation trennen.³⁹

Die Reinheit aller Verbindungen und Zwischenstufen wurde durch Gaschromatographie und Vergleich der physikalischen Daten sowie der IR-Spektren mit denen authentischer Präparate^a sichergestellt.^{38,39}

a) Für die freundliche Überlassung bin ich Herrn Priv.-Doz. C.RÜCHARDT zu Dank verpflichtet.

b) Neophylchlorid und Phenylmagnesiumbromid

Als erstes arbeitete ich den Versuch von KHARASCH u. URRY⁹ nach, wobei man Neophylchlorid zu Phenylmagnesiumbromid tropfen ließ und Kobalt(II)chlorid anteilweise einführte. Die Reaktion war schlecht reproduzierbar, wie in Tab.5 für die flüchtigen Bestandteile gezeigt wird. Biphenyl wurde in 88-proz. Ausbeute durch Wasserdampfdestillation isoliert; der hochsiedende Rückstand, von den früheren Bearbeitern als homogenes Dimerengemisch betrachtet⁹, erwies sich als fluoreszierendes, über einen Bereich von 80° im Hochvakuum destillierendes Gemisch. Eine farblose, dem beschriebenen Siedebereich entsprechende Fraktion mit für die Dimeren passender

C,H-Analyse zeigte im Kernresonanz-Spektrum das Vorliegen verschieden substituierter Phenylringe an. Es gelang selbst mit Dünnschichtchromatographie nicht, die Dimeren rein zu isolieren. Vergleichsproben standen zur Verfügung.

Tab.5 Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe aus Neophylchlorid, Phenylmagnesiumbromid und Kobalt(II)chlorid

Nr.	Ausb. %d.Th.	Zusammensetzung des KW-Gemisches in %			
		tert.-Butyl- benzol (2)	Iso-butyl- benzol (3)	3-Phenyl- -isobuten-1 (4)	1-Phenyl- (5)
1 ^a	55	49.0	27.3	16.4	7.2
2	42	72.5	6.9	17.0	3.6
3	53	60.9	15.9	17.9	5.2

a) Versuch von KHARASCH und URRY⁹

Diese Arbeitsweise war demnach nicht brauchbar zur Bestimmung reproduzierbarer Wanderungstendenzen.

c) Neophylchlorid und Äthylmagnesiumbromid

Aus der Beobachtung, daß beim Zugeben des Kobalt(II)chlorids zur Äthylmagnesiumbromid-Lösung Gasentwicklung unter Aufsieden eintritt, schloß ich, daß die Grignard-Verbindung unter Kobalt(II)chlorid-Katalyse zu Äthan und Äthylen disproportioniert und fand dies auch in der Literatur bestätigt.^{88,93,98} Um zu vermeiden, daß ein Teil der Grignard-Verbindung bereits abreagiert hatte, bevor das Neophylchlorid in die Reaktion eintritt, wurde von URRYs⁹ Arbeitsweise abgegangen.

Als daher die Reaktion in kleinerem Maßstab ausgeführt wurde und das Kobalt(II)chlorid bei -10° auf einmal in die ätherische Lösung aus Grignard-Verbindung und Neophylchlorid zugegeben wurde, wurden die Ergebnisse reproduzierbar. Nach Er-

wärmen auf 20° und 3-stdg. Kochen wurde hydrolysiert und aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tab.6 KHARASCH-Reaktion zwischen 0.750 Mol/l Äthylmagnesiumbromid, 0750 Mol/l subst. Neophylchlorid und 3.0 Mol-% Kobalt(II)chlorid in Äther bei 35°

Subst. Neophyl- chlorid S =	Ausbeute an KW % d.Th.	Zusammensetzung der Kw ^a				% Umlage- rung
		(2)	(3)	(4)	(5)	
unsubst.	44	66.4	10.8	16.6	6.2	33.6
unsubst.	39	65.9	12.3	17.2	4.6	34.1
p-Cl	47	53.1	18.9	23.3	4.7	46.9
p-Cl	53	51.4	20.2	23.0	5.4	48.6
m-F	38	60.5	16.2	18.8	4.5	39.5
m-F	43	60.2	15.3	19.6	4.9	39.8
p-CH ₃ O	57	60.5	6.0	15.5	17.9	39.5
p-CH ₃ O	69	61.0	5.9	15.8	17.3	39.5
p-F	33	87.4	4.2	7.0	1.4	12.6
p-F	24	86.8	4.6	6.7	1.9	13.2
o-CH ₃ O	-	61.4	8.2	19.1	11.3	38.6
o-CH ₃ O	41	61.3	9.4	20.3	9.0	38.7
o-CH ₃ O	50	62.1	8.3	18.6	11.0	37.9

a) Nummerierung siehe Schema Seite 33

Einige weitere Versuche (Tab.7) dienten der Prüfung der Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Versuch Nr. 1, bei welchem vor der Hydrolyse 3 Stdn. lang trockenes Kohlendioxyd durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, zeigt, daß tert.-Butylbenzol (2) auch nicht teilweise durch Hydrolyse von Neophylmagnesiumbromid gebildet wird. Es konnte auch keine Neophylcarbonsäure isoliert werden. Das Neophylmagnesiumbromid könnte durch Austauschreaktion⁹⁰ mit Äthylmagnesiumbromid entstanden sein.

Veränderte Zusammensetzung des Lösungsmittels (Nr.2 und 5) beeinflußt das Ausmaß an Umlagerung. Tetralin und Tetrahydrofuran sind bessere H-Donatoren als Äther und begünstigen daher die Stabilisierung des Neophylradikals durch H-Entzug

Tab.7 Umsetzung von Neophylchlorid mit Äthylmagnesiumbromid und 3.0 Mol-% Kobalt(II)chlorid

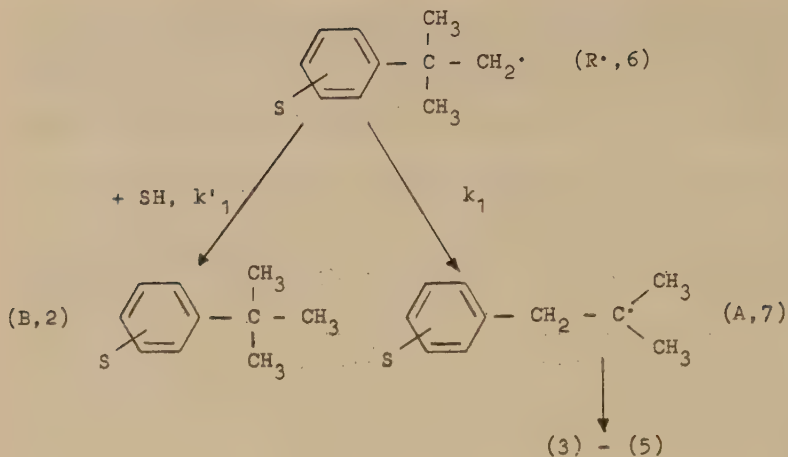
Nr.	R-Cl Mol/l	C_2H_5MgBr Mol/l	Summe % d.Th.	Ausbeute KW		%d.Th.		%Umlagerung
				(2)	(3)	(4)	(5)	
1 ^a	0.750	0.750	42	64.5	12.7	17.3	5.5	35.5
2 ^b	0.600	0.600	28	75.0	12.4	10.9	1.7	25.0
3 ^c	1.100	1.100	25	75.4	8.4	13.6	2.6	24.6
4	1.200	0.136	20 ^d	57.1	17.2	25.7	-	42.9
5 ^e	0.550	0.550	57	83.5	11.8	4.7	-	16.5

a) Vor der Hydrolyse wurde carboxyliert; b) in Tetrahydrofuran-Äther (1.2 : 1); c) 50 Min. bei 25° ohne Kochen; d) Ausbeute bezogen auf C_2H_5MgBr ; e) in Äther-Tetralin (5:1)

vor dessen Umlagerung. In einem 25°-Versuch waren die Ausbeuten und das Ausmaß an Umlagerung geringer (Nr.3). Da URRY⁹ unter Bedingungen arbeitete, unter denen bereits ein Teil der Grignard-Verbindung disproportioniert bzw. dimerisiert war bevor das Neophylchlorid zugefügt wurde, sollte Versuch Nr.4 zeigen, daß katalytische Mengen Grignard-Verbindung nicht ausreichen. Die Umlagerungstendenz war jedoch wenig verändert.

3. Ableitung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten

Während der Reaktion auftretende substituierte Neophylradikale (6) können entweder durch Arylwanderung zu Aryl-tert.-butylradikalen (7) oder durch Wasserstoffentzug zu substituierten tert.-Butylbenzolen (2) abreagieren.



Unter der Annahme, daß Nebenreaktionen, wie z.B. Dimerisation, unbeeinflusst vom Substituenten stattfinden^{19,39}, lassen sich die Gleichungen Gl.21 bis Gl.25 aufstellen.

$$\text{Gl.21} \quad \frac{d(\text{A})}{dt} = k_1 (\text{R}\cdot); \quad \text{Gl.22} \quad \frac{d(\text{B})}{dt} = k'_1 (\text{R}\cdot)(\text{SH});$$

Daraus erhält man das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\text{Gl.23} \quad \frac{d(\text{A})}{d(\text{B})} = \frac{k_1}{k'_1 (\text{SH})};$$

Da Gleichung Gl.21 eine monomolekulare, Gleichung Gl.22 eine pseudomonomolekulare Reaktion ist, kann das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten dem Produktverhältnis gleichgesetzt werden:

$$\text{Gl.24} \quad \frac{d(\text{A})}{d(\text{B})} = \frac{k_1}{k'_1 (\text{SH})} = \frac{(\text{A})}{(\text{B})} = \text{Ausbeuteverhältnis};$$

Da die RG-Konstante k'_1 für die Reaktion mit dem Lösungsmittel vom Substituenten unabhängig sein dürfte,^{19,39} gilt für die substituierten Verbindungen analog:

$$\text{Gl. 25} \quad \frac{d(A)^S}{d(B)^S} = \frac{k_1^S}{k'_1(\text{SH})} = \frac{(A)^S}{(B)^S} = \text{Ausbeuteverhältnis};$$

Dividiert man Gleichung Gl. 25 durch Gleichung Gl. 24, so erhält man direkt $k_{\text{rel.}} = r$, die relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Arylwanderung:

$$\frac{(A)^S/(B)^S}{(A)/(B)} = \frac{k_1^S}{k_1} = k_{\text{rel.}} = r;$$

Die Ausbeute von A wird dabei natürlich durch die Folgeprodukte (3)-(5) ausgedrückt. Durch experimentelle Bestimmung der Ausbeuteverhältnisse $(A)^S/(B)^S$ und $(A)/(B)$ unter gleichen Bedingungen konnten die relativen RG-Konstanten der Wanderung substituierten Phenylreste ermittelt werden, wie sie in Tab. 8 wiedergegeben sind.

Tab. 8 Relative Wanderungsgeschwindigkeiten der Arylreste bei radikalischen Neophylumlagerungen

Substituent	unsubst.	p-Cl	m-F	p-F	p-CH ₃ O	o-CH ₃ O
KHARASCH-Reaktion	= 1.0	1.8	1.3	0.3	1.2	1.2
Aldehyd-Decarbonylierung ^{39,40}	= 1.00	1.82	1.45	0.38	0.35	1.10
Peresterzersetzung ¹⁹	= 1.00	1.76	-	0.40	0.36	1.12

4. Diskussion

Bei der KHARASCH-Reaktion, der peroxydkatalysierten Decarbonylierung und der Peresterzersetzung ist bei fast allen wandernden Gruppen eine erstaunlich gute Übereinstimmung in k_{rel} . festzustellen.

Dieses Ergebnis kann als Beweis dafür dienen, daß die Aryl-Wanderung bei der KHARASCH-Reaktion eine Radikalisomerisierung ist. Es ist damit auch für die KHARASCH-Reaktion der β -Aryl-isobutylchloride das Neophylradikal als Zwischenstufe sichergestellt, wie dies für die beiden anderen Reaktionen (Lit. 19,38-40) gezeigt werden konnte.

Das Neophyl-Radikal unterliegt in all diesen Fällen der Konkurrenz zwischen Umlagerung und Wasserstoff-Entzug. Damit ist der Ablauf der Umlagerung über eine Carboniumionen-Stufe eindeutig ausgeschlossen. Eine Aussage über die im einzelnen durchlaufenen Reaktionsstufen und Bildung der Neophylradikale lassen diese Beobachtungen nicht zu. Ob sämtliche unter Schwermetall-Katalyse ablaufenden Grignard-Reaktionen über Radikale verlaufen, sei jedoch dahingestellt.

Die Übereinstimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten bestätigt auch, daß in den drei Reaktionen bei der Radikalbildung keine Nachbargruppenbeteiligung der Arylreste eintritt. Nachbargruppenbeteiligung sollte sich unterschiedlich auswirken, je nachdem ob die austretende Gruppe - CO_2 , CO oder Cl ist.¹⁰¹

Da der Einfluß der Substituenten davon unabhängig ist, in welcher Reaktion die Neophylradikale erzeugt werden, ist der Substituenteneinfluß auf die Neophylumlagerung ein zuverlässigeres Kriterium zur Unterscheidung radikalischer von ionischen Reaktionen, als allein das Auftreten der Neophylumlagerung, wie dies von INGOLD, HUGHES et al.^{20,21} vorgeschlagen wurde, da auch Neophylcarboniumionen und Neophylcarbene zu isomerisierten Produkten führen.^{92,102-105}

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Synthese von racem.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd

1. 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure^{56-58,130,131}

a) 2-Phenyl-butanol-2⁵⁷ wurde in 86.3-proz. Ausbeute aus 1.37 Mol frisch dest. Acetophenon in 750 ccm abs. Äther und einer Äthylmagnesiumbromid-Lsg. aus 2.65 g-Atomen Magnesium und 2.65 Mol frisch dest. Äthylbromid in 1-1-abs. Äther synthetisiert. Der Sdp. der farbl. Flüssigkeit lag bei 93-93.5°/11 Torr (Lit.⁵⁷ Sdp.₁₅: 106.5-108.5°). Das IR-Spektrum enthielt keine Carbonyl-Bande, aber Banden bei 3400 (OH), 1370 und 1165 (tert.-OH) cm⁻¹.

b) 2-Phenyl-butyl(2)methyläther⁵⁶

Nach 24-stdg. Stehen einer Mischung aus 1.09 Mol 2-Phenyl-butanol-2, 300 ccm abs. Methanol und 10 ccm konz. H₂SO₄ wurden 85.5 % d.Th. des Methyläthers durch Destillation i.Vak. erhalten. Sdp.₁₂: 81.5-82.5°, n_D²⁰ 1.5013 (Lit.¹³⁰ Sdp.₂: 55-56°, n_D²⁵ 1.4999). Das IR-Spektrum zeigte die Ätherbanden bei 1070 und 1080 cm⁻¹.

c) 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure¹³⁰ wurde nach der von D.J. CRAM et al.¹³⁰ beschriebenen Methode in N₂-Atmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluß aus 2.8 g-Atomen Kalium-Natrium-Le-gierung (Molverh. 1:1) in 750 ccm abs. Äther und 0.84 Mol 2-Phenyl-butyl(2)methyläther in 500 ccm abs. Äther, anschlies-sender Carboxylierung des entstandenen 2-Phenyl-butyl(2)ka-liums und üblicher Aufarbeitung in 62-proz. Ausbeute erhalten. Nach zweimaligem Umlösen der destillierten (HV bei 114-116°) Rohsäure aus Petroläther (40-60°) schmolzen die farbl., glänzenden Spieße bei 56-57° (Lit.¹³¹ Schmp. 56.5-57.5°)

3.137 mg Subst.	8.545 mg CO ₂	2.260 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.2	Ber. 74.13 C 7.92 H
	Gef. 74.33 C	8.06 H

d) Auftrennung der 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure¹³⁰

111.2 g racem.-Säure und 147 g Chinin wurden in der Wärme getrennt in je 250 ccm 96-proz. Äthanol gelöst. Die warmen Lösungen wurden vereint, filtriert, bis zum Auftreten einer leichten Trübung mit Wasser versetzt und im Kühlschrank zur Kristallisation aufgestellt. Nach 3 Tagen konnte Fraktion A isoliert werden und aus der Mutterlauge B bzw. C. Die Fraktionen A, B und C wurden, wie aus Tab.11 ersichtlich, fraktioniert kristallisiert, wobei der Effekt an Hand des Schmp. und des spez. Drehwertes verfolgt wurde.

Tab.11 Fraktionierte Kristallisation des Chininsalzes der 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure aus verd. Äthanol

Fraktion	$[\alpha]^{24-26}_D$	Schmp.	Gramm
A	-116.1	118-121	21.2
A 1	-116.1	119-121	15.3
A 2	-114.0	119-120	4.1
A 3	-112.3	114-118	8.1
B	-111.9	117.5-119	15.8
B 1	-113.9	119-120	9.5
B 2	-112.7	119-120	-
C	-110.4	117-120	17.7
C 1	-109.8	114-117	7.8
C 2	- 93.7	97-115	-

Nun wurden die Fraktionen entsprechend ihren Drehwerten vereint und erneut kristallisiert.

Fraktion	$[\alpha]^{25}_D$	Schmp.	Gramm
I (B1,A2)	-111.7	119.5-121.5	15.8
II (C,C1)	-113.1	119-121	18.2
III (C2,A4)	-108.2	117-118	1.4
IV (Mutterl.)	-110.2	118-119	6.0

Spaltung des Chininsalzes: 13.6 g des Chininsalzes A1 wurden in 50 ccm Äther suspendiert, mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt und solange geschüttelt, bis das Salz in Lösung gegangen war. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, die saure Phase viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden viermal mit je 50 ccm 2n Natronlauge ausgezogen. Die alkalischen Auszüge wurden mit konz. Salzsäure versetzt, erneut ausgeäthert, mit MgSO_4 getrocknet und vom Äther befreit. 4.4 g Rohprodukt, das bei $85-86^\circ$ schmolz, ergab nach dem Umlösen aus Petroläther ($40-60^\circ$) 3.6 g farbloser, glänzender Spieße, die bei $86.5-87^\circ$ schmolzen und den spez. Drehwert $[\alpha]_D^{25} -28.8$ (c 4.8 in Benzol) zeigten (Lit.¹³¹ $[\alpha]_D^{25} -29.5$ (c 4.8 in Benzol); Lit.¹³³ $[\alpha]_D^{25} -28.9$; c 4.5 in Benzol), was einer optischen Reinheit von 99.4 % gleichkommt.

3.409 mg Subst.	9.301 mg CO_2	2.340 mg H_2O
$\text{L}(-)\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	178.2	Ber. 74.13 C 7.92 H
		Gef. 74.45 C 7.68 H

Desgleichen wurde aus 40 g Chininsalz (I, II u. A) 16.2 g Rohsäure (Schmp. $78-81^\circ$) erhalten, deren Schmp. nach einmaligem Umlösen aus Petroläther ($40-60^\circ$) auf $86-87.5^\circ$ anstieg und $[\alpha]_D^{26} -28.7$ (c 4.8 in Benzol) besaß, was 99.4 % optischer Reinheit, bezogen auf Lit.¹³¹, bedeutet.

Diese Fraktion diente zur Durchführung der auf Seite 43 beschriebenen Reaktionsfolge.

D(+)-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure

Alle Mutterlaugen, aus denen kein Chininsalz mehr auskristallisierte, wurden gespalten, wobei 67.8 g Rohsäure mit dem Schmp. $64-70^\circ$ erhalten wurden. Einmaliges Umlösen aus Petroläther ($40-60^\circ$) lieferte 46.6 g Säure, die bei $64-72^\circ$ schmolz und $[\alpha]_D^{25} +10.8$ (c 4.8 in Benzol) zeigte. Das Material ist 68.4 % optisch rein, bezogen auf Lit.¹³¹ $[\alpha]_D^{24} +29.3$; c 4.6 in Benzol.

Da im Folgenden die racem. und optisch aktiven Verbindungen gleich behandelt wurden, beschreibe ich die Syntheseschritte nur einmal.

2. 2-Methyl-2-phenyl-buttersäurechlorid (18)

Aus Säure (17) und Thionylchlorid entstand innerhalb von 5 Stdn. bei 80° unter Feuchtigkeitsausschluß in 95-proz. Ausbeute bei $120-121^{\circ}/11$ Torr siedendes Säurechlorid mit n_D^{20} 1.5225 (Lit.¹³⁰ sdp_{16} : $122-124^{\circ}$).

3. 3-Phenyl-3-methyl-1-diazo-pentanon(2)

In einer Stickstoff-Atmosphäre wurde unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren innerhalb 1 Stde. zu der auf $+1$ bis $+4^{\circ}$ gekühlten, mit Ätzkali getrockneten ätherischen Diazomethan-Lösung (1.5-2.0 Mol/l) die ätherische Lösung des Säurechlorids (1.0-1.5 Mol/l) getropft. Nach 1-2 stdg. Rühren im Eisbad wurden Äther und überschüssiges Diazomethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende, praktisch quantitativ erhaltene Diazoketon (IR-Banden bei 2090 und 1624 cm^{-1}) mit n_D^{20} 1.5528 wurde zur Photolyse eingesetzt.

4. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22)

Die 0.1-0.8 m Lösung des Diazoketons in Tetrahydrofuran-Wasser (10:1) wurde 35-45 Stdn. in einer Jenaer-Glas-Apparatur, die mit einem Azotometer verbunden war, bei Raumtemp. mit einer wassergekühlten Quecksilberlampe (Osram HQ A 2000) bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (60-80%) beleuchtet. Das nach Abziehen des Tetrahydrofurans zurückbleibende rotbraune Öl wurde mit 2n NaOH ausgezogen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Durch Destillation i.Vak. wurde eine bläugelige, zähe Flüssigkeit erhalten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.¹³³

a) Racem.-Säure (22)

67% d.Th., Sdp._{O.02}: 109-112°, n_D^{20} 1.5212 (Lit.¹³³ Sdp.₁: 140°, n_D^{25} 1.5197)

5.060 mg Subst.	13.867 mg CO ₂	3.850 mg H ₂ O
rac.C ₁₂ H ₁₆ O ₂ 192.3	Ber. 74.97 C	8.39 H
	Gef. 74.79 C	8.51 H

b) 99.4-proz. optisch reine L(+)Säure (22)

46 % d.Th., Sdp._{O.06}: 118.5-120°, n_D^{20} 1.5203, $[\alpha]_D^{25}$ +7.8 (c 7.0 u. 15.0 in Benzol) und $[\alpha]_D^{25}$ +14.2 ± 0.3 (c 3.8 in Chloroform); (Lit.¹³³ Schmp. 43-44° aus Pentan und $[\alpha]_D^{25}$ +14.6; c 3.8 in Chloroform)

3.943 mg Subst.	10.843 mg CO ₂	2.940 mg H ₂ O
L(+)C ₁₂ H ₁₆ O ₂ 192.3	Ber. 74.97 C	8.39 H
	Gef. 75.04 C	8.34 H

c) 68.4-proz. optisch reine D(-)Säure (22)

41 % d.Th., Sdp._{O.01}: 103-105° (Badtemp.) α_D^{29} -1.95 (1 dm in Substanz)

3.219 mg Subst.	8.920 mg CO ₂	2.430 mg H ₂ O
D(-)C ₁₂ H ₁₆ O ₂ 192.3	Ber. 74.97 C	8.39 H
	Gef. 75.62 C	8.45 H

5. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid (23)

Aus Säure (22) und Thionylchlorid entstand innerhalb von 5 Stdn. bei 100° in 81-91 % d.Th. das bei 117-118°/2 Torr siedende Säurechlorid mit n_D^{20} 1.5238. Das 68.4-proz. optisch reine D(+)Säurechlorid hatte einen Drehwert von $\alpha_D^{26.5}$ +12.6° (1 dm in Subst.). Vom 99.4-proz. optisch reinen L(-)Säurechlorid wurde der Drehwert nicht bestimmt.

Das in Benzol dargestellte racem.-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure-p-toluidid schmolz nach Umlösen aus Petroläther (40-60°) bei 80.5-82°. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) besitzt Banden bei 3400, 1515 (N-H), 1680 (C=O), 820, 767, 738 und 707 cm^{-1} .

3.820 mg Subst.	11.340 mg CO_2	2.800 mg H_2O
2.635 mg Subst.	0.136 ccm N_2	bei 25° u. 723 Torr
rac. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$	281.4 Ber. 81.10 C	8.24 H 4.98 N
	Gef. 81.01 C	8.20 H 5.62 N

6. 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29)

a) Tris-tert.-butoxy-lithiumalanat⁵⁵

b) Reduktion des Säurechlorids (23)

In einem trockenen Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Tropftrichter, Tieftemperaturthermometer, N_2 -Ein- und Auslaß versehen war, wurde unter N_2 -Atmosphäre die 0.5-0.8 m Lösung des Säurechlorids (23) in abs. Diglyme, welches von festem LiAlH_4 abdestilliert worden war, in einer Trockeneis-Kältemischung auf -75° Innentemp. gebracht. Innerhalb 1 Stde. wurde die äquimolare Menge der 0.9-1.4 m Lösung von Tris-tert.-butoxy-lithiumalanat in abs. Diglyme so zugetropft, daß die Innentemp. nur um 2° schwankte. Nach Entfernen des Kältebades erreichte das Reaktionsgemisch nach 1 Stde. 20° Innentemp. Das unter N_2 auf Eis gegossene Reaktionsgemisch wurde mit konz. Salzsäure zu einer fast klaren Lösung zer setzt, die unter N_2 mit insgesamt 250 ccm Methylenchlorid ausgezogen wurde. Die Methylenchlorid-Lsg. wurde mit 2n NaOH und dann mit H_2O neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wurde das Methylenchlorid im N_2 -Strom unter Normaldruck, das Diglyme im Wasserstrahl-Vak. abdestilliert. Die Destillation des Rohproduktes lieferte den rohen 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) als farblose Flüssigkeit, die vor der Verwendung für die Decarbonylierung über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung gereinigt wurde, in 38-proz. Ausbeute mit Sdp._{17} : 119-121 und n_{D}^{20} 1.5115.

Aus 68.4-proz. optisch reinem D(+)-Säurechlorid (29) wurde der D(-)-Aldehyd (29) mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{25} -6.6^\circ$ (0.5 dm in Subst.) erhalten, was einem spez. Drehwert von $[\alpha]_D^{25} -13.4$ (0.5 dm in Subst. d 0.987) entspricht.
IR-Spektrum: 2725 (CHO), 1720 (C=O), 760 und 702 (C₆H₅-) cm⁻¹

c) Analysen des racem.- und D(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds und deren Derivate

racem.-Aldehyd (29)

2.620 mg Subst.	7.846 mg CO ₂	2.132 mg H ₂ O
rac.C ₁₂ H ₁₆ O 176.3	Ber. 81.77 C	9.15 H
	Gef. 81.72 C	9.20 H

Das racem.-Semicarbazon, farblose Plättchen (aus verd. Äthanol) zeigte einen Schmp. von 130,5-131,5°

2.856 mg Subst.	0.470 ccm N ₂ bei 24° u. 727 Torr
rac.C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O 233.3	Ber. 18.01 N Gef. 18.09 N

Das racem.2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon, gelbe Nadeln (verd. Äthanol) zeigte einen Schmp. von 129-130°

3.110 mg Subst.	6.888 mg CO ₂	1.620 mg H ₂ O
2.999 mg Subst.	0.432 ccm N ₂ bei 24° u. 727 Torr	
rac.C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ 356.4	Ber. 60.66 C	5.65 H 15.72 N
	Gef. 60.44 C	5.83 H 15.94 N

Das D(-)-2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des 68.4-proz. optisch reinen D(-)-Aldehyds (29) kristallisierte aus 96-proz. Äthanol in Form zitronengelber Nadeln, die bei 131.5-132.5° schmolzen, es hatte einen spez. Drehwert von $[\alpha]_D^{26} -13.2^\circ$ (0.5 dm c 1.0 in Chloroform)

3.095 mg Subst.	6.868 mg CO ₂	1.560 mg H ₂ O
3.757 mg Subst.	0.534 ccm N ₂ bei 24° u. 719 Torr	
D(-)C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ 356.4	Ber. 60.66 C	5.65 H 15.72 N
	Gef. 60.56 C	5.64 H 15.45 N

7. 3-Methyl-3-phenyl-pentan(1)ol

Wie unter 6a) wurde aus 0.57 Mol ätherischer LiAlH_4 -Lsg. und 1.16 Mol (statt 1.7 Mol) ein substituiertes Lithium-aluminiumhydrid bereitet. Nach 6b) wurde die 1.2m Lösung des Säurechlorids (23) in abs. Diglyme mit der äquimolaren Menge der 0.5 m Lsg. des obigen Hydrids in abs. Diglyme umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte in 54.5-proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, die bei $97-99^\circ/0.13$ Torr siedete mit n_D^{20} 1.5225. Das IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande bei 3300 cm^{-1} , daneben Banden bei 1060, 1032, 760 und 700 cm^{-1} .

2.722 mg Subst.	8.062 mg CO_2	2.510 mg H_2O
rac. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$	178.3	Ber. 80.85 C 10.15 H
		Gef. 80.82 C 10.32 H

II. Versuche zur Darstellung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29)

1. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure-N-methylanilid durch WOLFF-Umlagerung von 3-Phenyl-3-methyl-1-diazo-pentan(2)

Die Stufe der 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (22) und deren Säurechlorid (23) sollte nach der WEYGAND-Methode⁵⁴ dadurch umgangen werden, daß aus dem 3-Phenyl-3-methyl-1-diazo-pentan(2) in Gegenwart von N-Methylanilin das 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure-N-methylanilid synthetisiert werden sollte, dessen Reduktion mit LiAlH_4 direkt zum 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) führen könnte.

a) Photolytische Methode: In einem 250 ccm fassenden Dreihalskolben aus Jenaer-Glas, der mit Rückflußkühler und Magnetührer ausgerüstet und an eine Gasbürette angeschlossen war, wurde ein Gemisch aus 4.01 g 3-Methyl-3-phenyl-1-diazo-pentan(2) (19.8mmol) und 40 ccm N-Methylanilin (Sdp._{11} : $74-75.5^\circ$) 7 Stdn. lang von außen mit einer UV-Lampe (125 Watt) bestrahlt. Die Lösung wurde hierbei tiefschwarz und die Gasentwicklung erreichte nur 11 %. Der Ansatz wurde deshalb nicht aufgearbeitet.

b) Thermische Methode: In einem dreifach tubulierten 100-ccm-Kolben, der mit einem Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler ausgestattet und an dessen Ende ein Azotometer angeschlossen war, wurden 50 ccm frisch dest. N-Methylanilin auf 150° erhitzt. Dazu tropfte man in 2 1/4 Stdn. die Lsg. aus 6.88 g 3-Methyl-3-phenyl-1-diazo-pentan(2) (43.1 mMol) und 30 ccm N-Methylanilin, wobei 660 ccm N₂ (86.3 % d.Th.) freigesetzt wurden. Nach Abdestillieren des N-Methylanilins (bei 82-83°/15 Torr) wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, dreimal mit 2n HCl ausgeschüttelt, zweimal mit H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingengt. Die erhaltenen 6.13 g (66.0 % d.Th.) des dunkelbraunen Öles wurden fraktioniert destilliert.

Fraktion	Gramm	Sdp. °C/Torr
F 1	0.18	52- 63/0.04
F 2	0.41	64- 76/0.04
F 3	1.62	82- 85/0.04
F 4	1.18	108-120/0.04
F 5	2.61	134-135/0.04

Eine Probe von F 5 wurde erneut destilliert, die Analyse ergab einen um 3.08 % zu hohen N-Wert. Es konnte kein kristallines Produkt erhalten werden und auch wiederholtes Destillieren des öligen Produktes lieferte kein reines N-Methylanilid. Sowohl die saure als auch die alkalische Verseifung des öligen N-Methylanilid lieferte eine Säure, wie im IR-Spektrum durch die Banden bei 2900 (breit) und 1680 (scharf) cm⁻¹ angezeigt wurde.

2. β -Phenyl-isovaleraldehyd

Zur Einarbeitung in die von WEYGAND beschriebene Methode zur Darstellung von homologen Aldehyden aus Carbonsäuren wurden einige Versuche mit β -Phenylisovaleriansäure durchgeführt, die kurz beschrieben seien.

a) 3-Methyl-3-phenyl-buttersäure-N-methylanilid

Aus 0.5 m ätherischer Lösung des β -Phenyl-isovaleriansäure-chlorids (129 mMol, Sdp.₁₂: 121.5-123°, n_D^{20} 1.5248) und 2.5 m ätherischer Lösung von N-Methylanilin (250 mMol) wurde bei +5 bis +10° in 95-proz. Ausbeute ein gelbes Öl erhalten, das nach der Destillation und zweimaligem Umlösen aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 51.0-52.0° lieferte. IR-Spektrum (KBr-Preßling) 1655 (C=O) cm⁻¹.

3.424 mg Subst.	10.192 mg CO ₂	2.450 mg H ₂ O
3.321 mg Subst.	0.168 ccm N ₂ bei 24° u. 715 Torr	
C ₁₈ H ₂₁ NO 267.4	Ber. 80.86 C	7.92 H 5.24 N
	Gef. 81.23 C	8.01 H 5.47 N

b) Reduktion zum Aldehyd

Eine 0.04 m Lsg. von 3-Methyl-3-phenyl-buttersäure-N-methylanilid (20 mMol) in abs. Tetrahydrofuran (über LiAlH₄ dest.) wurde in N₂-Atmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer 0.06 m LiAlH₄-Lösung in Tetrahydrofuran (7.0 mMol) in 29.6-proz. Ausbeute zum β -Phenyl-isovaleraldehyd reduziert, dessen IR-Spektrum mit dem des authentischen Materials³⁸ identisch war.

3. 4-Methyl-4-phenyl-valeriansäure

Um die ARNDT-EISTERT-Folge in die Hand zu bekommen, wurde probeweise aus der 3-Methyl-3-phenyl-buttersäure über das Diazoketon und dessen photolytischer WOLFF-Umlagerung in Tetrahydrofuran-Wasser die homologe 4-Methyl-4-phenyl-valeriansäure aufgebaut. Die gleiche Methode diente zur Verlängerung der 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (17)

a) 4-Phenyl-4-methyl-1-diazo-pentanon(2)

Wurde in 99-proz. Ausbeute nach der bereits beschriebenen Methode (s.S.58) aus der 0.75 m ätherischen Lösung von 3-Phenyl-3-methyl-buttersäurechlorid und 1.0 m ätherischen, über KOH getrockneten Diazomethan-Lösung dargestellt.

IR-Banden: 2080 und 1620 cm^{-1} .

b) Photolyse

Die 0.1 m Lsg. des Diazoketons in Tetrahydrofuran-Wasser (20:1) wurde 4 Std. in einer wassergekühlten Quarz-Photolyseapparatur (UV S 700 Hanau) bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (94 % d.Th.) belichtet. Das nach Abziehen des Tetrahydrofurans zurückbleibende gelbe Öl wurde mit 2n NaOH ausgezogen. Nach Ansäuern wurde in Äther aufgenommen, mit MgSO_4 getrocknet und durch Destillation i.Vak. in 36.8-proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei einer Badtemp. von $120-123^\circ/0.01$ Torr mit n_D^{20} 1.5172 übergang. IR-Banden: 2940 (breit), 1695 ($\text{C}=\text{C}$), 764 und 698 cm^{-1} .

2.685 mg Subst.	7.388 mg CO_2	2.040 mg H_2O
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ 192.3	Ber. 74.97 C	8.39 H
	Gef. 75.09 C	8.50 H

III. Retentionsnachweis bei der ARNDT-EISTERT-Synthese

1. 2-Methyl-2-phenyl-butyramid (19)

50-100 ccm abs. Benzol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit einem über KOH getrockneten Ammoniak-Strom gesättigt. Unter weiterem Durchleiten von Ammoniak wurde die 0.1-0.5 m benzolische 2-Methyl-2-phenyl-buttersäurechlorid-Lsg. (18) eingetropft. Das Ammoniumchlorid (92-95 % d.Th.) wurde abgesaugt und die benzolische Amid-Lösung i.Vak. zur Trockene eingengt. Nach Umlösen aus Petroläther ($40-60^\circ$) kristallisierten farblose Nadeln in 92-proz. Ausbeute. IR-Spektrum: (KBr-Preßling) 3400, 3220, 1613 (N-H), 1658 ($\text{C}=\text{O}$), 758, 705 und 697 cm^{-1}

a) Racemisches Amid (19) Schmp. 76-77° (Lit.¹³⁰ Schmp. 77°)

b) 95.9-proz. optisch reines L(-)Amid (19)

Schmp. 71.5-73°, $[\alpha]_D^{32.5}$ -16.8; c 4.0 in Benzol (Lit.¹³⁰
Schmp. 72-73°, 100-proz. opt. rein $[\alpha]_D^{25}$ -18.3; c 4.0 in
Benzol)

3.542 mg Subst.	9.642 mg CO ₂	2.690 mg H ₂ O
3.655 mg Subst.	0.266 ccm N ₂ bei 25° u. 720 Torr	
L(-)C ₁₁ H ₁₅ NO 177.2	Ber. 74.54 C	8.53 H 7.90 N
	Gef. 74.29 C	8.50 H 7.94 N

c) 56.6-proz. optisch reines D(+)Amid (19)

wurde in 59-proz. Ausbeute durch Einrühren des Säurechlorids (18) in eine Mischung aus Eis und 25 ccm konz. Ammoniak bereitet. Schmp. 75-76°, $[\alpha]_D^{25}$ +2.5°; c 3.9 in Benzol (Lit.¹³⁰ Schmp. 72-73° $[\alpha]_D^{25}$ +18.7; c 4.1 in Benzol entsprechen 100-proz. opt. reinem Amid).

3.056 mg Subst.	8.340 mg CO ₂	2.250 mg H ₂ O
3.097 mg Subst.	0.217 ccm N ₂ bei 25° u. 726 Torr	
D(+)C ₁₁ H ₁₅ NO 177.2	Ber. 74.54 C	8.53 H 7.90 N
	Gef. 74.47 C	8.24 H 7.66 N

2. 2-Methyl-2-phenyl-butylamin (20a)¹³⁶

Bei Raumtemp. wurde zu einer ätherischen LiAlH₄-Lösung (18.0 bzw. 40 mmol) unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß die 0.25 bzw. 0.5 m ätherische Säureamid-Lösung (19) zuge-
tropft. Nach 21 bzw. 48 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde
das gekühlte Reaktionsgemisch mit 1/2 konz. Salzsäure hydro-
lysiert. Nach Abtrennen der Ätherphase wurde mit Äther aus-
geschüttelt und die salzsaure Lösung unter Eis-Kochsalz-
Kühlung mit Ätzkali versetzt. Um das Amin vom Al(OH)₃ abzu-
trennen ist es unerlässlich, 30-40 Stdn. mit Äther zu per-
forieren. Nach dem Trocknen der hierbei erhaltenen Amin-
Lösung mit MgSO₄ wurde eingeeengt und aus einem Mikro-Kölb-

chen i. Vak. destilliert. Das Amin (20a) wurde in 70-proz. Ausbeute als Flüssigkeit gewonnen, die bei einer Badtemp. von 120-130°/10 Torr mit n_D^{20} 1.5211 destillierte. (Lit.¹³⁶ Sdp.₉: 103°, n_D^{25} 1.520) IR-Banden: 3370, 3300, 1580 (N-H), 762, 707 ($C_6H_5^-$) cm^{-1} .

3. 2-Methyl-2-phenyl-butylamin-hydrochlorid (26a)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde 30 Min. lang bei Raumtemp. unter Rühren ein mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff-Strom in die 0.1-0.3 m ätherische Lösung desamins (20a) eingeleitet. Der farblose, in 82-99 % erhaltende Niederschlag wurde auf der Nutsche mit abs. Äther gewaschen und im Vak.-Exsiccator über KOH getrocknet.

a) Racem.-Aminhydrochlorid (26a)

99 % d.Th., Schmp. 182-183° (Lit.¹³⁶ Schmp. 189-190°)

3.225 mg Subst. 0.208 ccm N_2 bei 26° u. 724 Torr
rac. $C_{11}H_{18}ClN$ 199.7 Ber. 7.01 N Gef. 7.01 N

b) 95.9-proz. optisch reines L(-)Aminhydrochlorid (26a)

82 % d.Th., Schmp. 167-169°, $[\alpha]_D^{32}$ -4.2 (c 5.0 in 96-proz. Äthanol)

1.415 mg Subst. 3.420 mg CO_2 1.180 mg H_2O
2.930 mg Subst. 0.186 ccm N_2 bei 27° u. 720 Torr
 $L(-)C_{11}H_{18}ClN$ 199.7 Ber. 66.15 C 9.09 H 7.01 N
Gef. 65.96 C 9.33 H 6.84 N

IR-Spektrum (KBr-Preßling) 3420, 3050 ($-NH_3^+$), 1588, 765 und 700 ($C_6H_5^-$) cm^{-1} .

4. N-2-Methyl-2-phenyl-butyl-N'-phenyl-harnstoff (27a)

Äquimolare Mengen der 0.1 m ätherischen Amin-Lösung (20a) und 0.1 m ätherischen Phenylisocyanat-Lösung (Sdp.₁₁: 47.0°) wurden vereint und nach 30 Min. vom Lösungsmittel befreit. Nach zweimaligem Umlösen aus 96-proz. Äthanol wurden in 97-proz. Ausbeute farblose Kristalle erhalten.

a) Racem.-Phenylharnstoff-Derivat (27a)

Schmp. 159.5-160.5°, IR-Banden bei 3330 (N-H), 1650 (C=O), 1600, 763, 757 und 703 cm⁻¹.

3.059 mg Subst.	8.572 mg CO ₂	2.220 mg H ₂ O
2.912 mg Subst.	0.274 ccm N ₂ bei 26° u.	722 Torr
rac.C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O 282.4	Ber. 76.56 C	7.85 H 9.92 N
	Gef. 76.47 C	8.12 H 10.09 N

b) 95.9-proz. optisch reines L(+)Phenylharnstoff-Derivat

Schmp. 128-129°, $[\alpha]_D^{26} +18.3$ (c 2.5 in 96-proz. Äthanol), IR-Banden bei 3320 (N-H), 1650 (C=O), 1595, 764, 758 und 702 cm⁻¹.

3.879 mg Subst.	10.958 mg CO ₂	2.850 mg H ₂ O
2.822 mg Subst.	0.264 ccm N ₂ bei 27° u.	723 Torr
L(+)C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O 282.4	Ber. 76.56 C	7.85 H 9.92 N
	Gef. 77.09 C	8.22 H 10.13 N

5. CURTIUS-Abbau der 3-Phenyl-3-methyl-valeriansäure (22)

Absolutes Aceton: 500 ccm Aceton wurden durch eine Aluminiumoxyd-Säule (30 cm/2.5 cm ø) WOELM neutral, Akt.-Stufe I filtriert, wobei 100 ccm Vorlauf verworfen wurden. Diese Operation wurde wiederholt und eine Mittelfraktion von 250 ccm abs. Aceton aufgefangen.

a) Racemisches Säureazid (24)

In einem trockenen, zweifach tubulierten 100-ccm-Kolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer ausgestattet war, wurden 1.04 g trockenes Lithiumazid (21.3 mMol) und 10 ccm abs. Aceton vorgelegt.

Unter Feuchtigkeitsausschluß tropfte man in 5 Min. unter Rühren zur im Eisbad gekühlten Suspension des Lithiumazids eine Lösung aus 2.63 g (12.5 mMol) 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid (23, s.S.59) in 10 ccm trochenem Aceton. Es wurde mit 10 ccm trockenem Aceton nachgespült. Nach 3-stdg. Rühren bei 0° wurden 15 ccm gekühlte, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und 20 ccm Eiswasser zugefügt, wobei eine fast klare Lsg. entstand. Nach Zugabe von 20 ccm Benzol und kurzem Rühren wurde die benzolische Phase im vorgekühlten Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ccm Benzol ausgezogen. Die vereinigten benzolischen Lösungen wurden nacheinander unter Kühlung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und zweimal mit Eiswasser ausgeschüttelt. Die mit MgSO_4 getrocknete benzolische Azid-Lösung wurde rasch in eine vorgekühlte Saugflasche abgenutscht und das MgSO_4 mit gekühltem Benzol gründlich nachgewaschen. Anschließend wurde zum Isocyanat (25) zersetzt.

b) 99-proz. optisch reines L-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäureazid (24)

In der unter 5a) beschriebenen Weise wurde bei 0° aus 22.8 mMol Lithiumazid in 20 ccm abs. Aceton und 13.3 mMol 99-proz. optisch reinem L(-)3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid in 20 ccm abs. Aceton eine trockene, benzolische Lösung (60 ccm) von optisch aktivem Säureazid (24) bereitet.

6. 2-Methyl-2-phenyl-butyl-isocyanat (25)

a) Racemisch: Die unter 5a) gewonnene benzolische Säureazid-Lsg. (ca. 70 ccm) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in einem 100-ccm-Rundkolben, der über einen Intensivkühler mit einer Gasbürette verbunden war, bei Raumtemp. zersetzt. Nach 23 Stdn. waren 157 ccm N_2 (56 % bezogen auf Säurechlorid) freigesetzt. Die Beendigung der N_2 -Entwicklung wurde durch 48-stdg. Erhitzen auf 60° erzielt. Die benzolische Isocyanat-Lösung wurde auf 1/4 ihres Volumens eingengt. Eine kleine Probe diente der Darstellung des Phenylharnstoff-Derivates (27b, s.S. 71), um sicher zu sein, daß ein Isocyanat vorlag. Der Hauptteil der Lösung wurde der sauren Verseifung zugeführt (s. unten).

b) Optisch-aktiv: Die benzolische Lösung des Säureazids aus 5b) wurde 48 Stdn. lang bei Raumtemp. zersetzt, anschließend noch 5 Stdn. bei 60-70°. Es wurde auf 100 ccm mit abs. Benzol aufgefüllt, um bekannte Mengen für die folgenden Reaktionen entnehmen zu können.

7. 2-Methyl-2-phenyl-butylamin (20b)

a) Racemisch: Die unter 6a) gewonnene Isocyanat-Lösung wurde mit 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Bei Raumtemp. trat langsame Gasentwicklung ein, die beim Aufheizen auf 40-50° einen stürmischen Verlauf nahm. Nach 5-stdg. Erhitzen auf 50° wurde die benzolische Schicht abgetrennt und die gelbe, salzsaure Phase mit Benzol ausgezogen. Die mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte saure Lsg. wurde mit Ätzkali versetzt und 23 Stdn. lang mit Äther in einem Perforator extrahiert. Von der mit $MgSO_4$ getrockneten ätherischen Amin-Lösung wurde der Äther abdestilliert. Das Rohprodukt wog 1.95 g (95 % d.Th.), das nach der Destillation aus einem Mikro-Kölbchen 1.85 g (90.8 % d.Th.) einer fast farblosen Flüssigkeit lieferte, die bei 115-125°/10 Torr (Badtemp.) überging, n_D^{25} 1.5193. Das IR-Spektrum ist mit dem auf dem Wege A gewonnenen 2-Methyl-2-phenyl-butylamin (20a) identisch und zeigt Banden bei 3380, 3300, 1580 (N-H) und 760 bzw. 703 (C_6H_5 -) cm^{-1} .

b) 99.4-proz. optisch reines L-Amin (20b)

Die Hälfte des Isocyanats (25) aus 6b) in 50 ccm Benzol wurde mit 40 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. lang bei 50° gehalten. Die saure Lösung wurde vom Benzol abgetrennt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit Ätzkali-Plätzchen versetzt. Die alkalische Lösung wurde 20 Stdn. mit Äther perforiert. Die Aufarbeitung der ätherischen Amin-Lsg. lieferte 92.5 % d.Th. eines gelbbraunen Rohproduktes, welches aus einem Mikro-Kölbchen destilliert wurde und 837 mg (71 % d.Th.) lieferte, das Amin (20b) ging bei einer Badtemp. von 140-160°/27 Torr über mit n_D^{20} 1.5172. Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 3380, 3320, 1583 (N-H), 1665, 1605, 762 und 701 (C_6H_5 -) cm^{-1} .

8. L(-)2-Methyl-2-phenyl-butylamin-hydrochlorid (26b)

Durch eine Lösung aus 768.2 mg 99.4-proz. optisch reinem 2-Methyl-2-phenyl-butylamin (20b, 4.82 mmol aus 7b) und 70 ccm abs. Äther wurde 1/2 Stde. lang unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren ein mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff-Strom geleitet. Nach Abnutschen des farblosen Niederschläges und Waschen mit abs. Äther wurden 449 mg analysenreines, farbloses Hydrochlorid (46.8 % d.Th.) erhalten, das bei 166.5-169° schmolz und einen spez. Drehwert von $[\alpha]_{D}^{28-29} -3.8$ (c 4.9; 96-proz. Äthanol) besaß. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) ist mit dem des Hydrochlorids (26a), welches auf dem Wege A gewonnen wurde identisch und zeigt Banden bei 3420, 3050 (-NH_3^+), 1605, 763, 758 und 702 cm^{-1} .

3.293 mg Subst. 0.219 ccm N_2 bei 30° und 720 Torr
 $\text{L(-)C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClN}$ 199.7 Ber. 7.01 N Gef. 7.09 N

9. N-2-Methyl-2-phenyl-butyl-N'-phenylharnstoff (27b)

a) Racemisch: Eine Probe der nach 5a) und 6a) dargestellten benzolischen 2-Methyl-2-phenyl-butyl-isocyanat-Lösung (25) wurde mit frisch dest. Anilin versetzt. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels entstandenen Kristalle wurden zweimal aus 96-proz. Äthanol umkristallisiert und lieferten farblose Nadeln, die bei 159-160° schmolzen. Das IR-Spektrum deckte sich mit dem der Substanz (27a) und besitzt die gleichen Banden bei 3400 (N-H), 1650 (C=O), 1595, 763, 757, 701 und 692 (C_6H_5 -) cm^{-1} .

3.059 mg Subst. 8.572 mg CO_2 2.220 mg H_2O
2.912 mg Subst. 0.265 ccm N_2 bei 25° u. 721 Torr
 $\text{rac.C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ 282.4 Ber. 76.56 C 7.85 H 9.92 N
Gef. 76.47 C 8.12 H 9.88 N

Der Mischschmelzpunkt von rac.(27a) und rac.(27b) betrug 159.5-160.5° und zeigte somit keine Depression.

b) L(+)-N-2-Methyl-2-phenyl-butyl-N'-phenylharnstoff (27b)

Die Hälfte der benzolischen Isocyanat-Lösung aus 6b) wurde mit 0.7 ccm Anilin versetzt. Beim Abziehen des Benzols blieben 2.15 g eines gelben Kristallbreis zurück. Aus verd. Äthanol kristallisierten 470 mg farbloser, analysenreiner Kristalle, die bei 128-129° schmolzen und einen Drehwert von $[\alpha]_D^{29.5} +18.8$ (c 2.5 in 96-proz. Äthanol) zeigten. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) ist mit dem von L(+)-Phenylharnstoff-Derivat (27a) identisch. Die Banden liegen bei 3320 (N-H), 1650 (C=O), 1600, 758, 702 und 693 cm^{-1} .

3.402 mg Subst.	9.490 mg CO_2	2.410 mg H_2O
3.473 mg Subst.	0.325 ccm N_2	bei 30° u. 720 Torr
L(+) $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ 282.4	Ber. 76.56 C	7.85 H 9.92 N
	Gef. 76.12 C	7.93 H 9.98 N

Der Mischschmelzpunkt von (+)-(27a) und (+)-(27b) betrug 128-130°.

10. Racemischer sym.-2-Methyl-2-phenyl-butyl-harnstoff (28)

Das in 6a) nach Abziehen des Benzols verbliebene Isocyanat (25) wurde mit 20 ccm einer 20-proz. wäßrigen Natronlauge 5 Stdn. lang in einem Ölbad von 120° erhitzt. Die organische Phase wurde mit Äther von der alkalischen abgetrennt. Durch Extraktion mit 2n Salzsäure konnte aber das gewünschte Amin (20b) nicht isoliert werden. Aus der Ätherschicht wurden vielmehr nach dem Eindunsten 2.0 g fast farbloser Nadeln isoliert, die bei 134-136° schmolzen (90.8 % d.Th bezogen auf 12.5 mMol Säurechlorid (23)). Nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Äthanol stieg der Schmp. auf 135-136°. Die Elementaranalyse zeigte, daß es sich dabei um den sym.-Harnstoff (28) handelte, dessen IR-Spektrum (KBr-Preßling) Banden bei 3300 (N-H), 1625 (C=O), 1580, 763 und 698 cm^{-1} besitzt. Der Versuch, den sym.-Harnstoff (28) durch viertägiges Kochen mit 3/4-konz. Salzsäure in das Amin (20b) überzuführen mißlang, es wurde nur ein zähes, schlecht ätherlösliches Harz erhalten.

1.714 mg Subst.	4.934 mg CO ₂	1.450 mg H ₂ O
2.702 mg Subst.	0.193 ccm N ₂	bei 23° u. 716 Torr
rac.C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O 352.5	Ber. 78.36 C	9.15 H 7.95 N
	Gef. 78.56 C	9.46 H 7.76 N

IV. Radikalische Decarbonylierung von rac.- und D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (29) in Chlorbenzol mit Di-tert.-butyl-peroxyd (DtBP) bei 129.7 ± 0.1°

1. Gaschromatographische Analysenmethode

Alle Analysen wurden an einem PERKIN-ELMER Fraktometer 116, kombiniert mit einem PHILIPS-Streifenschreiber (5 mVol) mit Wasserstoff als Trägergas durchgeführt, wobei Stahl- oder Kupferkolonnen mit Flexol 8 N 8 40:100 oder Didecylphthalat jeweils auf 40-60 mesh firebrick, zur Anwendung kamen. Zur quantitativen Analyse wurde ein Markierer⁹⁹ verwendet. Nach Prüfung der Beziehung zwischen eingeführter Substanzmenge und Bandenfläche und unter der Voraussetzung, daß alle Banden mit der gleichen Schreiberempfindlichkeit aufgezeichnet wurden, errechnet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Verhältnismethode⁹⁹, die Gesamtausbeute durch die Markierungs-Methode.⁹⁹ Das Ausmessen der Flächen wurde mit einem Handplanimeter der Fa. OTT vorgenommen.

$$\% A = \frac{F_A}{F_A + F_B + F_C + F_D} \cdot 100;$$

Hiebei bedeutet F_A die Fläche der Substanz A (in Flächeneinheiten des Planimeters) usw. Für die Ausbeute gilt:

$$\% \text{ Ausb. d. Th.} = \frac{a \cdot 100 (F_A + F_B + F_C + F_D) \cdot b}{F \cdot c \cdot d};$$

a = mMol Standardsubstanz; b = Rohausbeute in mg; F = Fläche

der Standardsubstanz; c = Einwaage der Rohausbeute in mg;
d = mMol des eingesetzten 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds
bzw. der β -Aryl-isobutylchloride.

Bei verschiedenen Substanzen, die nur in Spuren entstanden, mußte die Schreiberempfindlichkeit variiert werden. In diesen Fällen sind alle Flächen noch mit der Schreiberempfindlichkeit zu multiplizieren. - Die Zuordnung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen unabhängig synthetisierter Vergleichssubstanzen, sowie durch Zumischen derselben zum Produktgemisch.

2. Decarbonylierungs-Versuche

Die Decarbonylierung wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt, ich begnüge mich mit der eingehenden Beschreibung je eines Beispiels. Die analytischen Daten finden sich in Tabelle Tab.3

Methode A

Ein mit N_2 gespültes 1-ccm-Meßkölbchen, in das 352.8 mg 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (2.00 mMol) und 58.0 mg Di-tert.-butyl-peroxyd (0.396 mMol) vom Sdp. $43.0^\circ/60$ Torr eingewogen waren, wurde bis zur Marke mit gaschromatographisch reinem, mit N_2 gesättigtem Chlorbenzol aufgefüllt. 0.80 ccm (1.60 mMol) dieser Lösung wurde in eine mit nachgereinigtem Lampenstickstoff gespülte Ampulle (mittels Spritze) gebracht, die unter N_2 in einem Trockeneis-Kältebad abgekühlt und dann rasch zugeschmolzen wurde. Die Zersetzung erfolgte bei $129.7 \pm 0.1^\circ$ im Ölthermostaten. Nach beendigter Reaktion (21-26 Std.) wurde die Ampulle in einem Wasserbad abgeschreckt und im Trockeneis-Kältebad abgekühlt. Die angeritzte Ampulle wurde über einen PVC-Schlauch mit einer Gas-Bürette verbunden, die Ampullenspitze abgebrochen und so, nachdem die Ampulle auf Raumtemp. gekommen war, die CO-Ausbeute von 70.1 % d.Th. bestimmt. Druck- und Temperaturschwankungen wurden dabei nicht berücksichtigt. Das ab-

gekühlte Reaktionsgefäß wurde gewogen, die Differenz zum Leergewicht ergab 839.0 mg. Davon wurden 190.9 mg vermischt mit 15.2 mg n-Propylbenzol als Markierer, zur gaschromatographischen Analyse eingesetzt. Die relativen Flächenwerte des Gaschromatogramms finden sich in Tab. 12.

Tab.12 Bandenflächen der gaschromatographischen Analyse
(6m Flexol-Stahlsäule, 170°, 2.5 atm. H₂-Trärgas)

Verbindung	Fläche	Zusammensetzung des KW-Gemisches in %
n-Propylbenzol	234.4	-
t-Amylbenzol	56.4	12.20
2-Benzyl-butan	347.2	75.14
2-Benzyl-buten-1	23.2	5.02
2-Benzyl-buten-2	20.0	4.33
2-Methyl-1-phenyl-	3.1	0.67
buten-1 (cis/trans)	12.2	2.64

Unter Verwendung des Markierers n-Propylbenzol errechnet sich die Gesamtausbeute zu 68.4 % d.Th.

Im Falle des reinen Aldehyds (d = 0.987; 5.60 Mol/l) wurde direkt in die Ampulle eingewogen.

Methode B

Ein mit Lampenstickstoff gespültes 5-ccm-Meßkölbchen, in das 1.357 g frisch destillierter 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (Sdp. 75.5-76.5°/0.2 Torr) eingewogen waren, wurde mit gaschromatographisch reinem, mit N₂ gesättigtem Chlorbenzol (Sdp. 129.5°) bis zur Marke aufgefüllt. 2.00 ccm dieser 1.54 molaren Lösung wurden in ein 10-ccm-Schliffkölbchen pipettiert, das einen mit Schliffkappe und Stahlfeder verschließbaren seitlichen Ansatz besaß. Nach Aufsetzen eines 20 cm langen Liebigkühlers (0.8 cm innerer Ø),

an den über einen 30 cm langen PVC-Schlauch und Dreiwegehahn eine 100 ccm Gasbürette (unterteilt in 0.5 ccm) angeschlossen war, wurde die Lösung zur Temperaturkonstanz 3 Min. im Ölthermostaten bei $129.7 \pm 0.1^{\circ}$ gehalten. Durch den seitlichen Ansatz wurde mittels einer in 2/1000 ccm unterteilten Pipette 0.110 ccm Di-tert.-butyl-peroxyd eingeführt, der Ansatzstutzen wurde verschlossen, und der Dreiwegehahn zum Gasometer geöffnet. Druck- und Temperaturschwankungen wurden bei der Gasmessung nicht berücksichtigt. Tab.13 enthält die Daten der CO-Entwicklung.

Tab.13 Geschwindigkeit der CO-Entwicklung bei der Decarboxylierung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd bei $129.7 \pm 0.1^{\circ}$ in 1.54 m Lösung in Chlorbenzol

t (Min.)	0	21	51	81	111	161	191
ccm Gas	0	2.5	12.5	17.5	22.5	30.0	32.0
t (Min.)	236	281	331	391	476	1336	
ccm Gas	38.0	42.5	46.5	50.5	54.5	70.5	

70.5 ccm CO entsprechen 102 % d.Th. Die Halbwertszeit wurde graphisch zu 210 Min. bestimmt.

Tab.14 Bandenflächen der gaschromatographischen Analyse

Verbindung	Fläche	Zusammensetzung des KW-Gemisches in %
n-Propylbenzol	618.4	-
t-Amylbenzol	957.6	11.16
2-Benzyl-butan	6672.0	77.78
2-Benzyl-buten-1	569.6	6.64
2-Benzyl-buten-2	206.6	2.41
2-Methyl-1-phenyl-	54.0	0.63
buten-1(cis/tran)	118.0	1.38

Nach der Markierer-Methode errechnet sich die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen zu 80.6 % d.Th.

Das abgekühlte Reaktionsgefäß wurde gewogen, die Differenz zum Leergewicht betrug 2.1027 g Produkt. Davon wurden 798.1 mg, vermischt mit 17.9 mg n-Propylbenzol als Markierer, zur gaschromatographischen Analyse (6m Flexol-Stahlsäule, 2.5 atm. H_2 , 170°) eingesetzt. Die relativen Flächenwerte des Chromatogramms finden sich in Tab.14.

Da bei zwei Versuchen mit reinem Aldehyd (1.01 mMol Aldehyd, 0.243 mMol Di-tert.-butyl-peroxyd bzw. 1.07 mMol Aldehyd, 0.239 mMol Di-tert.-butyl-peroxyd) keine bzw. nur geringe Gasentwicklung eintrat und das IR-Spektrum auf die Autoxydation des Aldehyds zur 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure hindeutete, wurde von Methode B zu Methode A übergegangen.

3. Decarbonylierung von D(-)3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd

In Tab.2 und Tab.3 sind unter Nr.2 und Nr.3 die mit 68.4-proz. optisch reinem D(-)Aldehyd (29) durchgeführten Decarbonylierungen wiedergegeben. Das nach der gaschromatographischen Analyse noch zur Verfügung stehende Reaktionsgemisch wurde aus einem Mikro-Kölbchen (Badtemp. bis $100^\circ/12$ Torr) destilliert. Die farblose Flüssigkeit wurde in Substanz in einem 0.5 dm Polarimeterrohr vermessen. Es konnte nur ein Drehwert von $\alpha_D^{25} -0.030$ bzw. -0.033° abgelesen werden. Der Destillationsrückstand bestand laut IR-Spektrum aus 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure

Sämtliche Drehwerte wurden an einem Kreispolarimeter 0.01° der Fa. ZEISS-R. WINKEL GMBH, GÖTTINGEN bestimmt.

V. Darstellung der β -(X-Phenyl)-isobutylchloride (1a-f)

1. β -Phenyl-isobutylchlorid (1a)¹²⁹ (Neophylchlorid)

Wurde nach der von C. RÜCHARDT³⁸ ausgearbeiteten Vorschrift durch peroxydkatalysierte Chlorierung von tert.-Butylbenzol (Lit. 126) mit Sulfurylchlorid in einer Ausbeute von 88 % d.Th. (bezogen auf verbrauchtes tert.-Butylbenzol) isoliert. Sein Sdp. lag bei 97-99°/14 Torr, n_D^{20} 1.5250. Später wurde im Handel erhältliches Neophylchlorid verwendet, nachdem es in einer 1.2 m langen Füllkörper-Kolonne (85 theoret. Böden) mit einem Rücklaufverhältnis 15:1 fraktioniert worden war. Sdp.₁₂: 96.0°, n_D^{20} 1.5248 (Lit.³⁸ n_D^{20} 1.5250), gaschromatographisch rein.

2. β -(p-Chlor-phenyl)-isobutylchlorid (1b)

p-Chlor-tert.-butylbenzol^{127,128} ließ sich in 90.6-proz. Ausbeute (bezogen auf tert.-Butylchlorid) in einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion aus gaschromatographisch reinem Chlorbenzol (Sdp. 129.5-131.5; n_D^{20} 1.5235), tert.-Butylchlorid und wasserfreiem FeCl₃-HCl darstellen. Sein Sdp. lag bei 89.5-95°/13 Torr. Die Hauptfraktion zeigte einen Sdp.₁₂ von 85.0°. Anwesende Isomere konnten durch fraktioniertes Ausfrieren und Dekantieren bis auf 1 % entfernt werden.

β -(p-Chlor-phenyl)-isobutylchlorid³⁹ (1b) ließ sich durch peroxydkatalysierte Chlorierung mit Sulfurylchlorid in einer Ausbeute von 79 % (bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial) isolieren. Sein Sdp. lag bei 123.5°/10 Torr. Das IR-Spektrum zeigte eine intensive Bande bei 825 cm⁻¹.

3. β -(p-Methoxy-phenyl)-isobutylchlorid (1e) und β -(o-Methoxy-phenyl)-isobutylchlorid³⁹ (1f)

Ein Produktgemisch aus o- und p-Methoxy-neophylchlorid, gewonnen aus Anisol (Sdp. 151.5-152.5°) und Metallylchlorid (Sdp. 71.5-72.5°) in Gegenwart von Schwefelsäure³⁹, wurde in einer 1.2 m Kolonne sorgfältig fraktioniert. Dabei konnten

die reinen Isomeren getrennt werden. Bei $76.5-77.5^{\circ}/0.3\text{Torr}$ destillierte das o-Isomere (IR-Spektrum 792 und 752 cm^{-1}), bei $100^{\circ}/0.8\text{ Torr}$ die p-substituierte Verbindung (IR-Spektrum 797 und 830 cm^{-1})³⁹

4. β -(p-Fluor-phenyl)-isobutylchlorid (1d)

p-tert.-Butyl-benzoylchlorid wurde aus der zugrundeliegenden Säure mit Thionylchlorid als farbloses Öl vom Sdp.₅₀: $169-171^{\circ}$ (Lit.⁴⁰ Sdp. $138-140^{\circ}/14\text{ Torr}$) in 95-proz. Ausbeute dargestellt und durch Eintragen in ein Eis-Ammoniak-Gemisch zu 92 % in das p-tert.-Butylbenzamid übergeführt, das ohne weitere Reinigung dem HOFMANN-Abbau unterworfen wurde.⁴⁰ Dabei ließ sich in 41 % d.Th. das blaßgelbe p-tert.-Butylanilin vom Sdp.₁₂ $114-115^{\circ}$ (Lit.⁴⁰ Sdp.₁₀: 110°) isolieren.

Die Thermolyse des p-tert.-Butyl-benzoldiazonium-fluoborates (Lit.¹⁴⁶) lieferte in 72-proz. Ausbeute p-Fluor-tert.-butylbenzol⁴⁰ mit Sdp.₁₃ 57.5° und n_D^{20} 1.47251 (Lit.⁴⁰ Sdp.₁₀: $53.5-54.5^{\circ}$), dessen peroxydkatalysierte Chlorierung mit Sulfurylchlorid⁴⁰ in 70-proz. Ausbeute zu p-Fluor-Neophylchlorid vom Sdp.₁₂ $100.5-100.8$ und n_D^{20} 1.5049 (Lit.⁴⁰ Sdp.₁₀: $104-105^{\circ}$) führte.

5. β -(p-Methyl-phenyl)-isobutylchlorid¹⁰

In einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion wurde aus gaschromatographisch reinem Toluol (Sdp. $108.5-109^{\circ}$, n_D^{20} 1.4948) und Metallylchlorid (Sdp. $71.5-72.5^{\circ}$, n_D^{20} 1.4299) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in 63 % d.Th. ein Isomerengemisch aus p-, o- und m-Methyl-neophylchlorid erhalten. Bei der sorgfältigen Fraktionierung über eine 1.2 m Füllkörperkolonne (Rücklauf 15:1) konnte kein reines β -(p-Methyl-phenyl)-isobutylchlorid erhalten werden. Als Reinheitskriterium dienten hierbei die IR-Spektren der einzelnen, zwischen $110.5-117^{\circ}/10\text{ Torr}$ (n_D^{20} $1.5196-1.5242$) übergehenden Fraktionen. Im Laufe der Destillation nahm eine Bande bei 760 cm^{-1} , vermutlich der o-Verbindung zuzuordnen, laufend

zu. Eine starke Absorption bei 785 und 880 cm^{-1} , dem m-Iso-
meren entsprechend, nahm in gleicher Richtung ab. Das p-Iso-
mere absorbierte bei 816 cm^{-1} .

Ein zweiter Weg führte ausgehend von der in 77-proz. Ausbeu-
te durch peroxydkatalysierte Chlorierung der p-tert-Butyl-
benzoesäure (Schmp. $163.5-164.5$) mit Sulfurylchlorid in Chlor-
benzol zur 4-(Monochlor-tert.-butyl)benzoesäure¹⁴⁷ (Schmp.
 $129.5-131^{\circ}$ aus Petroläther $40-60^{\circ}$). Über deren in 90 % d.Th.
durch Methylierung mit Diazomethan erhaltenen 4-(Monochlor-
tert.-butyl)-benzoesäuremethylester (Sdp._{0.007} $110-114^{\circ}$,
 n_D^{20} 1.5333, IR-Spektrum: 1720 , 1275 und 1110 cm^{-1} , keine
Säurebande) wurde mit LiAlH_4 in 80-proz. Ausbeute der
4-(Monochlor-tert.-butyl)-benzylalkohol vom Sdp._{0.02} $117-124^{\circ}$,
 n_D^{20} 1.5441 synthetisiert. Die Hydrierung des Alkohols
in permanganat-stabilisiertem Eisessig bei 20° in Gegenwart
von Pd-Tierkohle (10-proz.) lieferte in 97-proz. Ausbeute
 β -(p-Methyl-phenyl)-isobutylchlorid vom Sdp.₁₇ $120-120.5^{\circ}$
und n_D^{20} 1.5210

Analysen:

4-(Monochlor-tert.-butyl)-benzoesäure

3.236 mg Subst.	7.290 mg CO_2	1.781 mg H_2O
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ 196.7	Ber. 62.12 C	6.16 H
	Gef. 61.48 C	6.16 H

β -(p-Methyl-phenyl)-isobutylchlorid

9.133 mg Subst.	31.949 mg CO_2	6.654 mg H_2O
$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$ 182.7	Ber. 72.32 C	8.27 H
	Gef. 70.53 C	8.15 H

VI. Versuche zum Nachweis von Radikalen bei der Grignard-Bildung

1. Darstellung und Hydrolyse substituierter β -(X-Phenyl)-isobutylmagnesiumchloride

Die in Tab.9 zusammengestellten Versuche wurden gleichartig durchgeführt, weshalb ich mich auf die einmalige Beschreibung der Versuchsbedingungen beschränke.

In einem mit trockenem Lampenstickstoff gefüllten 25-ccm-Rundkolben, der mit Rückflußkühler versehen war, füllte man ca. 12-mg-Atome Magnesium der Sorten 1-4, 10 ccm abs. Äther und 12 mMol β -(X-Phenyl)-isobutylchlorid (1a-f). Die Reaktion ließ sich mit 2-3 Tropfen Methyljodid starten und bei 40-45° Badtemp. innerhalb 3 Stdn. zu Ende bringen. Nach Abkühlen im Eisbad wurde mit verd. Salzsäure oder wäßriger Ammoniumchlorid-Lsg. hydrolysiert. Die abgetrennte wäßrige Schicht wurde zweimal mit Äther ausgezogen, der Äther mit MgSO_4 getrocknet und in einer kleinen Brücke abdestilliert. Der Rückstand wurde für die gaschromatographische Analyse eingesetzt.

Die Analyse wurde wie beschrieben an einer 2m Didecylphthalat-Stahlkolonne bei 150-160° mit 1-1.5 atm. H_2 als Trägergas ausgeführt. Die substituierten Isobutylbenzole (3b-f) wurden nur unvollständig von den tert.-Butylbenzolen (2b-f) getrennt, während die beiden Olefine (4b-f) und (5b-f) als gut getrennte Zacken erschienen.

Reinheit der Magnesium-Proben

Probe 1 waren Magnesiumspäne nach GRIGNARD der Firma Merck, Probe 2 und 3 verschiedene gewöhnliche Magnesiumspäne, wie sie im Institut vorrätig waren und Probe 4 dreifach sublimiertes Magnesium der Firma Dow Chemicals Corp., dessen Analyse bereits von anderer Seite beschrieben war.⁹⁰ Folgende Fremdelemente wurden spektroskopisch nachgewiesen, wobei sp = Spur, 1 = sehr wenig und 2 wenig bedeutet. Weitere Elemente waren nicht nachweisbar, insbesondere weder Cr, Ni noch Co. Die Analysen wurden im Gleichstrom-

Kohlebogen (220 V, 6 A) eines Zeiss-Spektrographen Qu 24 nach der Methode von F. HEGEMANN und A. SCHÖNTAG¹⁴⁸ mit einer Nachweisgrenze von 0.001-0.0001 % ausgeführt.

Probe 1: Cu (1) Fe (1) Si (sp) Mn (1)
Probe 2: Cu (sp) Fe (2) Ca (sp) Mn (sp)
Probe 3: Cu (1) Fe (1) Si (sp) Mn (sp)
Probe 4: Bis auf eine Spur Ca frei von Fremdelementen

2. Abhängigkeit der Ausbeute an umgelagerten Kohlenwasserstoffen von der Reaktionsdauer

Aus 30 mMol β -Phenyl-isobutylchlorid (1a) und 30 mg-Atom Magnesium (Probe 1) wurde in 50 ccm abs. Äther unter Stickstoff die Grignard-Verbindung hergestellt. Während 60-stgd. Kochen bei 50° Badtemp. wurden im Abstand von 12 Stdn. 10 ccm Proben entnommen und mit 10 ccm 2n Salzsäure hydrolysiert. Die Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse wurde wie üblich durchgeführt. Probe 1 enthielt 1.3 %, Probe 2 1.1 %, Probe 3 0.8 % und Probe 4 0.9 % isomerisierter Kohlenwasserstoffe (3a)-(5a)

3. Reaktion zwischen β -Phenyl-isobutylchlorid (1a) und Äthylmagnesiumbromid

15 mMol Äthylmagnesiumbromid und 15 mMol β -Phenyl-isobutylchlorid (1a) wurden unter Stickstoff 3 Stdn. lang bei 41-43° Badtemp. unter Rückfluß gekocht. Das mit Eisessig-Wasser (1:2) hydrolysierte und wie üblich aufgearbeitete Reaktionsgemisch enthielt nur β -Phenyl-isobutylchlorid, nicht aber (2a)-(5a).

4. Destillation der Kohlenwasserstoffe (3)-(5) mit Tetralin vor der Hydrolyse von β -Phenyl-isobutyl-magnesiumchlorid

Zur Grignard-Lösung aus 60 mMol Neophylchlorid (1a) und 60 mg-Atom Magnesium in 55 ccm abs. Äther ließ man 30 ccm fraktioniertes Tetralin (1.5 % verunreinigt) einfließen,

worauf der Äther bei Normaldruck und 25 g Tetralin i. Vak. (Sdp. $79^{\circ}/11$ Torr) abdestilliert wurden. Die Vorlage war mit Methanol-Trockeneis gekühlt. Sämtliche Arbeitsgänge wurden in einer trockenen Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Im abdestillierten Tetralin (F_1) wurden gaschromatographisch neben 4.8 % tert.-Butylbenzol (2a), 1.8 % isomerisierte Kohlenwasserstoffe (3a)-(5a) nachgewiesen, während im hydrolysierten Anteil (F_2) 59.7 % tert.-Butylbenzol (2a) frei von (3a)-(5a) auftraten.

5. Darstellung von β -Phenyl-isovaleriansäure und Isolierung der Nebenprodukte

Durch Carboxylieren von 1.0 Mol Neophylmagnesiumchlorid in 400 ccm abs. Äther wurde die β -Phenyl-isovaleriansäure in 65-proz. Ausbeute mit einem Schmp. von $58-59^{\circ}$ (aus Petroläther) gewonnen. Die Destillation der Neutralteile lieferte 8.6 % d. Th. einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ $56-65^{\circ}$. Die gaschromatographische Analyse ergab 57.3 % tert.-Butylbenzol (2a), 7.9 % Isobutylbenzol (3a), 13.5 % (4a) und 21.3 % (5a). Ein künstliches Gemisch gleicher Konzentration zeigte in Bandenlage und relativer Bandenintensität ein identisches IR-Spektrum.⁹⁴ Folgende Banden sind für die einzelnen Verbindungen charakteristisch: tert.-Butylbenzol $1453, 1398, 1084, 842$ und 763 cm^{-1} ; Isobutylbenzol: 1390 und 1100 cm^{-1} ; 3-Phenyl-isobuten-1: 893 cm^{-1} sowie 1497 cm^{-1} für β,β -Dimethylstyrol.⁹⁴

Eine zweite Fraktion Sdp._{0.003} $110-122^{\circ}$ kristallisierte beim Stehen teilweise in farblosen Nadeln. Die CH-Analyse stimmte annähernd mit den theoretischen Werten für die Dimeren (30a) und (32a) überein.

8.168 mg Subst.	26.826 mg CO ₂	7.186 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₆	266.4	Ber. 90.17 C 9.83 H
		Gef. 89.63 C 9.84 H

6.171 mg Subst.	20.273 mg CO ₂	5.303 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₆	266.4	Ber. 90.17 C 9.83 H
	Gef. 89.65 C	9.72 H

Dineophyl (32a) wurde wie beschrieben³² aus Cumyl-Kalium und 1.2-Dichloräthan dargestellt und durch Destillation (Sdp. 0.4 158°) sowie Kristallisation aus Methanol gereinigt. Schmp. farblose Rhomben 65° (Lit.³² Schmp. 60-61°)

2.304 mg Subst.	7.578 mg CO ₂	2.060 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₆	266.4	Ber. 90.17 C 9.83 H
	Gef. 89.76 C	10.00 H

Das bei 60 MHz in 12-proz. CCl₄-Lösung aufgenommene kern-magnetische Resonanz-Spektrum zeigt Signale bei 2.98 τ (Ar-H), 8.67 τ (-CH₂-) und 8.88 τ (-CH₃), wobei Tetramethylsilan als innerer Standard diente.

6. Umsetzung von Neophylchlorid (1a) mit Natrium¹⁰²

50.1 mMol Neophylchlorid wurden in N₂-Atmosphäre allmählich mit 11.2 g-Atomen Natrium versetzt und 16 Stdn. auf 95-110° erhitzt, wobei eine gelbe Lösung mit flockigem schwarzem Niederschlag entstand. Nach Zersetzen mit Methanol und Wasser wurde die Ausbeute gaschromatographisch bestimmt:

48.6 % tert.-Butylbenzol (1a), 0.6 % (4a), 11.4 % 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan und 15.1 % (5a)

7. Bildung von β -Phenyl-isobutyl-magnesiumchlorid in Gegenwart von 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan

12.1 mg-Atome Magnesium (Probe 1) und 11.9 mMol Neophylchlorid (1a) wurden zusammen mit 0.35 mMol 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan in 10 ccm abs. Äther während 3 Stdn. bei 40-45° umgesetzt. Nach der Hydrolyse mit Salzsäure wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt gaschromatographisch analysiert. Es konnten 0.36 mMol 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan zurückgewonnen werden. Daneben hatten sich 98.7 % tert.-

Butylbenzol (2a) und 1.3 % isomerisierte Kohlenwasserstoffe (3a)-(5a) gebildet.

8. Umsetzung von Phenyl-tert.-butylbromid mit Magnesium und Kohlendioxyd

Dimethyl-benzylcarbinol wurde aus Benzylmagnesiumbromid und abs. Aceton in 61 % d.Th. mit einem Sdp._{0.2} 49.5-51.5° dargestellt. Durch Sättigen mit Bromwasserstoffsäure, Abtrennen des gebildeten Wassers und Destillation wurden 96 % Phenyl-tert.-butylbromid, Sdp._{0.01} 50-57°. Durch 3 stdg. Kochen von 102.5 g (0.48 Mol) Phenyl-tert.-butylbromid und 11.5 g Magnesium (0.48 g-Atom) in 300 ccm abs. Äther und anschließende Carboxylierung mit fester Kohlensäure wurden 6.5 % α,α -Dimethyl-hydrozimtsäure (Schmp. 58-59° aus Petroläther, Misch-Schmp. 59°) isoliert. Die Destillation der getrockneten Neutralteile lieferte: 69 % d.Th. einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 58-64°, die aus 55 % Isobutylbenzol (3a), 40 % 3-Phenyl-isobuten-1 (4a) und 5 % β,β -Dimethylstyrol (5a) bestand. Daneben wurden 6 g Rückstand erhalten, der beim Erkalten farblose Nadeln mit Schmp. 131-132° ergab (Lit.¹⁴⁹ Schmp. 131-132° aus Äthanol). Die gleiche Verbindung 2.2.3.3.-Tetramethyl-1.4-diphenylbutan (30a) war von J.B.CONANT et al.¹⁴⁹ aus β,β -Dimethylstyrol und Natrium-Kalium-Legierung in Äther erhalten worden. Das kernmagnetische Resonanzspektrum in 12-proz. CCl₄-Lösung enthielt 3 Signale mit den chemischen Verschiebungen 2.89 τ (Ar-H), 7.37 τ (-CH₂-) und 9.15 τ (-CH₃), wobei Tetramethylsilan als innerer Standard diente.

4.078 mg Subst.	13.450 mg CO ₂	3.690 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₆	266.4	Ber. 90.17 C 9.83 H
		Gef. 90.00 C 10.12 H

9. Umsetzung von Phenyl-tert.-butylchlorid mit Magnesium und Destillation der entstandenen Kohlenwasserstoffe mit Tetralin

Phenyl-tert.-butylchlorid mit Sdp.₁₂ 93-95° und n_D^{20} 1.5135 (Lit.¹⁵⁰ Sdp.₁₀ 95-97°, n_D^{20} 1.5155) wurde analog dem Bromid durch Sättigen von Dimethyl-benzyl-carbinol mit Chlorwasserstoff dargestellt.

30 mg-Atome Magnesium und 30 mMol Phenyl-tert.-butylchlorid wurden in 20 ccm abs. Äther in N₂-Atmosphäre 3 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht, wobei ein dicker, weißer Niederschlag entstanden war. Das Magnesium war nicht vollständig verbraucht worden. 15 g reines Tetralin wurden zugesetzt und nach Abziehen des Äthers i. Vak. wieder abdestilliert. 13.2 g der Fraktion F₁, die bis Sdp.₂₃ 93° destillierte bestand aus 45.7 % Isobutylbenzol (3a), 12.7 % 3-Phenylisobuten-1 (4a) und 9.0 % d.Th. B.B-Dimethylstyrol (5a). Nach Kühlen des grauen, fast trockenen Rückstandes wurde mit verd. Salzsäure hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet, wobei 3.6 g eines rotbraunen Öles isoliert wurden (F₂). Die Fraktion F₂ enthielt 2.7 % d.Th. Isobutylbenzol (3a), 0.5 % d.Th. 3-Phenyl-buten-1 (4a) und 1.0 % d.Th. B.B-Dimethylstyrol.

VII. Versuche zur Untersuchung des Substituenteneffektes bei der KHARASCH-Reaktion der B-(X-Phenyl)-isobutylchloride (1a-f)

1. Umsetzung von B-Phenyl-isobutylchlorid (1a) mit Phenylmagnesiumbromid und wasserfreiem Kobalt(II)chlorid

In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Claisenaufsatz (zum anteilweisen Einbringen des CoCl₂) und Rückflußkühler ausgestattet war, brachte man, nachdem er mit nachgereinigtem Lampenstickstoff gefüllt worden war, 355 ccm (0.60 Mol) Phenylmagnesiumbromid-Lösung (1.69 mMol/ccm, jodometrisch titriert⁸¹) und 45 ccm abs. Äther, sowie 1.4 g Kobalt(II)chlorid. Dann wurden 91.0 g (0.54 Mol) Neophylchlorid (1a) gelöst in 100 ccm abs. Äther innerhalb

3 Stdn. zugetropft. Nachdem die Hälfte der Lsg. eingetropft war, wurden für jeweils 20 ccm 0.4 g Kobalt(II)chlorid eingeführt, insgesamt fünfmal. Nach 3-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit verd. Essigsäure hydrolysiert und durch weitere 400 ccm Eisessig der ausgefallene Niederschlag der Salze gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. In den vereinigten wäßrigen Lsgn. (1135 ccm) wurden mittels potentiometrischer Titration 0.65 Mol Bromid bestimmt. Von der mit Natriumsulfat sicc. getrockneten ätherische Lsg. wurde das Lsgm. auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

Frakt. 1: 50.0 g Sdp. bis $110^{\circ}/14$ Torr

Frakt. 2: 38.0 g Sdp. $110-120^{\circ}/14$ Torr

Durch Wasserdampfdestillation wurde vom verbleibenden Rückstand das meiste Biphenyl entfernt. Anschließend wurde nach Aufnehmen in Äther und Trocknen erneut destilliert:

Frakt. 3: 2.0 g; Sdp._{0.01} $122-143^{\circ}$; farbloses Öl

Frakt. 4: 5.5 g; Sdp._{0.01} $180-200^{\circ}$ (Badtemp.);

teilweise kristallin grünl. fluoreszierend

Frakt. 5: 8.0 g; harziger Rückstand, teilweise im Mikrokölbchen bei 200° Badtemp./0.001 Torr

als stark fluoreszierende Subst. destillabel.

Analyse der Fraktionen

Fraktion 1 wurde an einer 30 cm Füllkörperkolonne erneut fraktioniert. Die Zusammensetzung der hierbei erhaltenen 38.0 g mit Sdp.₁₄ $52-70^{\circ}$ wurde an einer 2 m Didecylphthalat-Stahlsäule bei 152° bestimmt.

Substanz	Ausbeute in g	% d.Th.
t-Butylbenzol	23.6	32.6
Isobutylbenzol	6.17	8.5
3-Phenyl-buten-1	6.93	9.6
B.B-Dimethylstyrol	1.92	2.8

Diese Tabelle enthält bereits geringe Mengen B.B-Dimethylstyrol, das noch in Fraktion 2 gefunden wurde.

Der Rückstand der Destillation wurde mit Fraktion 2 vereint.

Fraktion 2

wurde ebenfalls fraktioniert. Es wurden 30.3 g (0.18 Mol) Neophylchlorid (Sdp.₁₄ 102°, 33.3 % d.Th.) zurückgewonnen. Als Rückstand verblieben 15 g Biphenyl. Die Gesamtausbeute an Biphenyl betrug 43.3 g (0.527 Mol, 88 % d.Th.)

Fraktion 3

Das kernmagnetische Resonanzspektrum zeigte, daß es sich hauptsächlich um die Dimeren (32a) ca. 75 % und (30a) ca. 10 % handelte, daneben wiesen Signale bei 200, 137 und 108 cps auf uns unbekannte Substanzen hin. Die CH-Analyse stimmt aber recht gut mit den theoretischen Werten für die Dimeren (30a) und (32a) überein.

3.147 mg Subst.	10.386 mg CO ₂	2.660 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₆ 266.4	Ber. 90.16 C	9.84 H
	Gef. 90.06 C	9.46 H

2. Umsetzung von β -Phenyl-isobutylchlorid (1a) und Äthylmagnesiumbromid in Gegenwart von wasserfreiem Kobalt(II)-chlorid

In einem trockenen, mit nachgereinigtem Lampenstickstoff gefüllten 100-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen war, wurden 60 mMol äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung (1.47 mMol/ccm) und 1.85 mMol wasserfreies Kobalt(II)chlorid vorgelegt. Innerhalb von 30 Min. wurde eine Lösung von 60 mMol Chlorid in 25 ccm abs. Äther zugetropft, sodaß das Reaktionsgemisch unter Rückfluß kochte. Es wurde weitere 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die abgekühlte Reaktionsmischung im Eisbad mit verd. Eisessig hydrolysiert. Die rosa, wäßrige Schicht wurde abgetrennt und ausgeäthert. Die vereinigten organ. Phasen wurden vom Lsgm. befreit und an einer 2 m Didecylphthalat-Stahlsäule bei 162° und 1 atm. H₂-Trärgas analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5. aufgeführt.

3. Umsetzung von β -(X-Phenyl)-isobutylchloriden (1a-f) und Äthylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)chlorid nach der Auftaumethode

In einem trockenen, 100-ccm-Dreihalskolben, der mit nachgereinigtem Lampenstickstoff gefüllt worden war, mit Rückflußkühler, Magnetrührer und Stock-Thermometer versehen war, wurden 60 mMol Äthylmagnesiumbromid in 40 ccm abs. Äther und 60 mMol β -(X-Phenyl)-isobutylchlorid auf -10° Innentemp. abgekühlt. Nun wurden 1.85 mMol wasserfreies Kobalt(II)chlorid dazugegeben und man ließ innerhalb von ca. 30 Min. auf Zimmertemp. kommen. Mit Hilfe eines elektrisch beheizten Ölbadens von $36-43^{\circ}$ wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 2). Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes an einer 2 m Didecylphthalat-Stahlkolonne bei Temp. zwischen $95-112^{\circ}$ lieferte die in Tab.6 zusammengestellten Werte.

4. Umsetzung von β -(X-Phenyl)-isobutylchlorid und Äthylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)chlorid nach der Auftaumethode und sofortiger Hydrolyse nach Erreichen der Zimmertemperatur

Ein nach 3) bereitetes Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe des Katalysators 10 Min. lang unter Außenkühlung gerührt. Nach Entfernen der Kühlung begann sofortige Gasentwicklung und nach 7 Min. das Reaktionsgemisch zu sieden. Nach einer Reaktionsdauer von 60 Min. wurde wie unter 2) aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert und ergab Fraktion 1 7.93 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ $73-107.5^{\circ}$ und Frak. 2 1.1 g gelbes Öl (Rückstand). Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der Fraktion 1 sind in Tab.7 unter Nr.3 aufgeführt.

5. In Tetrahydrofuran

29.9 mMol ätherische Äthylmagnesiumbromid-Lsg. (17.8 ccm), 22.2 ccm abs. Tetrahydrofuran und 30 mMol Neophylchlorid wurden auf -10° Innentemp. abgekühlt. Nach Zugabe von

121.4 mg wasserfreiem Kobalt(II)chlorid wurde die Kühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch erreichte nach 30 Min. 20° Innentemp. Nach 3-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit verd. Eisessig hydrolysiert und wie bisher aufgearbeitet. Die Ergebnisse der Analyse finden sich in Tab.7 unter Nr.2

6. In Gegenwart von Tetralin

Zu 60 mMol ätherischer Äthylmagnesiumbromid-Lsg. (43.8 ccm) und 1.85 mMol wasserfreiem Kobalt(II)chlorid wurden 20 ccm gaschromatographisch reines Tetralin gegeben. Nun wurden 60 mMol Neophylchlorid gelöst in 40 ccm abs. Äther zuge- tropft (25 Min. leichter Rückfluß). Die übliche Aufarbeitung nach 3 Stdn. Kochen unter Rückfluß (Badtemp. 40-42°) und Destillation des Reaktionsgemisches lieferte 23.8 g einer farblosen, bis 100°/11 Torr siedenden Flüssigkeit und 3.6 g Rückstand. Die gaschromatographischen Analysenwerte sind in Tab.7 unter Nr. 5 wiedergegeben.

7. Mit katalytischen Mengen Äthylmagnesiumbromid

3.36 mMol ätherische Äthylmagnesiumbromid-Lsg. (2 ccm), 23 ccm abs. Äther und 29.9 mMol Neophylchlorid wurden auf -10° Innentemp. abgekühlt. Nach Zugabe von 121.2 mg wasser- freiem Kobalt(II)chlorid und Entfernen der Kühlung wurden nach 28 Min. 20° Innentemp. erreicht. Es folgte 3-stdg. Kochen unter Rückfluß, Aufarbeitung wie üblich. Die Analyse der 5.08 g Rohprodukt ist in Tab.7 unter Nr.4 aufgeführt.

VIII. Synthese der Vergleichssubstanzen

1. tert.-Amylbenzol

100 g thiophenfreies, abs. Benzol (1.27 Mol), 40 g wasserfreies FeCl_3 (0.247 Mol) und 28 g tert.-Amylchlorid (0.26 Mol), das zu 99 % gaschromatographisch rein war mit Sdp. 83° und n_D^{20} 1.4053, wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. bei 40° gerührt. Eingießen des Reaktionsgemisches in Eis und 50 ccm konz. Salzsäure, Abtrennen der benzolischen Schicht, Ausäthern der wässrigen Phase und Ausschütteln der vereinigten organ. Phasen mit 100 ccm $1/2$ konz. Salzsäure, 100 ccm Natriumcarbonat-Lsg. und 100 ccm Wasser lieferte nach Trocknen mit MgSO_4 und Abdestillieren des Lsgm. bei Normaldruck 21 g (54.5 % d.Th.) vom Sdp.₁₂ $64-74^\circ$. Die Fraktionierung über eine 30 cm Füllkörperperkolonne ergab 14.5 g (37.5 % d.Th.) t-Amylbenzol mit Sdp.₁₆ $75.5-76.1^\circ$ und n_D^{20} 1.4953. Die gaschromatographische Analyse zeigte 7 % Isomerisierungsprodukte an.¹³⁸

2. 2-Benzyl-butan⁶⁶

a) 1-Phenyl-2-methyl-butanol-1⁶⁷

Aus 0.50 Mol frisch dest. Benzaldehyd und 0.55 Mol 2-Butylmagnesiumbromid wurde in 400 ccm abs. Äther 1-Phenyl-2-methyl-butanol-1 in 66-proz. Ausbeute (Sdp.₁₆ $103-123^\circ$, n_D^{20} 1.5181) dargestellt. Nach der Fraktionierung über eine 30 cm Füllkörperperkolonne erhielt man 23.6 % der analytisch und gaschromatographisch reinen Verbindung vom Sdp._{0.15} $67-68.5^\circ$ mit n_D^{20} 1.5125 (Lit.⁶⁷ Sdp.₁₅ $125-126^\circ$) neben verschiedenen Fraktionen (22.8 % d.Th.) mit Sdp._{0.01-0.1} $53.5-65.0^\circ$ und n_D^{20} 1.5131-1.5126, die verunreinigt waren.

2.542 mg Subst.	7.514 mg CO_2	2.220 mg H_2O
$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ 164.2	Ber. 80.44 C	9.22 H
	Gef. 80.66 C	9.77 H

b) 2-Benzyl-butan

4.92 g 1-Phenyl-2-methyl-butanol-1, 1 g Palladium-Tierkohle (10-proz.) und 50 ccm Äthanol nahmen bei 44 stdg. Hydrierung 440 ccm H_2 (63 % d.Th.) auf. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit Äthanol nachgewaschen. Durch Destillation isolierte man 1.92 g Rohprodukt (n_D^{20} 1.4995), die durch Chromatographie an neutralem Al_2O_3 -WOELM in Petroläther (40-60°) von restlichem 1-Phenyl-2-methyl-butanol-1 befreit wurden. Nach der Destillation aus einem Mikrokölbchen bei Badtemp. 90-95°/14 Torr (Lit.⁶⁶ Sdp.₂₀ 86-87°, n_D^{25} 1.4856) wurde eine Probe mit n_D^{20} 1.4872 zur Analyse gegeben.

2.526 mg Subst.	8.290 mg CO_2	2.460 mg H_2O
$C_{11}H_{16}$ 148.2	Ber. 89.12 C	10.88 H
	Gef. 89.56 C	10.90 H

Ein Versuch, 64.7 mMol 1-Phenyl-2-methyl-butanol-1, 250 ccm Äthanol und 1 g Palladium-Tierkohle (10-proz.) bei 10 atm. H_2 -Druck in Analogie zu Arbeiten von W.H.HARTUNG et al.¹³⁹ in 9.5 Stdn. zu hydrieren, lieferte unverändertes Ausgangsmaterial.

3. 2-Benzyl-buten-1^{68,70}

a) 2-Benzyl-butanol-1⁶⁹

wurde in einer GUERBET-Reaktion aus 2.2 Mol n-Butanol, 4.3 Mol Benzylalkohol, 1.15 g-Atomen Kalium und 25 g wasserfreiem Raney-Nickel in 25.5-proz. Ausbeute mit dem Sdp.₈₋₉ 114-116° und n_D^{20} 1.5182 (Lit.⁶⁹ Sdp.₁₃ 134-137°) erhalten.

2.781 mg Subst.	8.242 mg CO_2	2.430 mg H_2O
$C_{11}H_{16}O$ 164.2	Ber. 80.44 C	9.82 H
	Gef. 80.88 C	9.78 H

b) Xanthogensäuremethylester

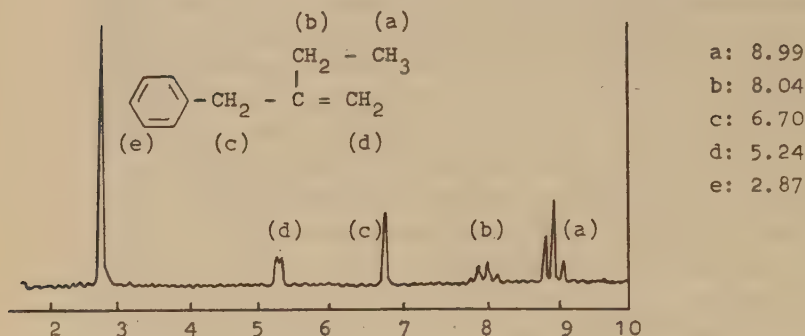
In einem 500-ccm-Dreihalskolben, welcher mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 9.8 g Kalium (0.25 g-Atome) in 200 ccm abs. thiophenfreiem Benzol zu Kügelchen geschmolzen. Zur warmen Suspension des Kaliums tropfte man innerhalb von 10 Min. 41.0 g 2-Benzylbutanol-1 gelöst in 70 ccm abs., thiophenfreiem Benzol, wobei das Reaktionsgemisch zum Sieden kam. Nach 4 1/2 Stdn. Kochen unter Rückfluß war ein farbloser, voluminöser Brei entstanden, der sich nur noch schlecht rühren ließ. Nun wurden in einem Zuge 18.2 ccm Schwefelkohlenstoff (0.3 Mol) zugegeben. Nach 1 stdg. Rühren tropfte man zur kakaofarbenen Suspension in 10 Min. 18.8 ccm Methyljodid (0.3 Mol) und kochte 5 Stdn. unter Rückfluß. Nun wurde abfiltriert, der Rückstand mit Benzol farblos gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das rotbraune Rohprodukt lieferte bei der Destillation 41.2 g (64.8 % d.Th.) einer gelben Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 98-111°. Eine Probe wurde erneut zweimal aus einem Mikrokölbchen destilliert (Badtemp. 115-120°/0.05 Torr) und zur Analyse gebracht, n_D^{20} 1.5716. IR-Spektrum: 1220 (C=S), keine OH-Bande, 1065, 742 und 702 cm⁻¹

3.366 mg Subst.	7.640 mg CO ₂	2.160 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ OS ₂ 254.4	Ber. 61.37 C	7.13 H
	Gef. 61.94 C	7.18 H

c) 2-Benzyl-buten-1⁶⁸

In einem 50 ccm Zweihalskolben mit aufgesetzter 30 cm Vakuum-mantel-Füllkörperkolonne mit Vakuumkolonnenkopf, wurden 36.5 g Xanthogensäuremethylester (0.143 Mol) in einem Aluminiumgrießbad bei 290-310° pyrolysiert. Das gelbe Rohprodukt destillierte bei 85-98°/15-30 Torr. Die gelbe Verunreinigung ließ sich durch Chromatographie an Al₂O₃-WOELM neutral in Petroläther nicht entfernen. Das Rohprodukt wurde daraufhin dreimal mit 40-proz. NaOH ausgeschüttelt, mit H₂O neutral gewaschen, nach Aufnehmen in Äther mit MgSO₄ getrocknet und vom Äther befreit. Der immer noch gelbe Rückstand wurde nun 4 Stdn. lang mit

4 g Kalium-Natrium im Wasserstrahl-Vakuum auf 60-80° gehalten. Nach Abdestillation von der Legierung lieferte die fraktionierte Vakuumdestillation 8.83 g 2-Benzyl-buten-1 (42 % d.Th.) mit dem Sdp.₁₅ 80-81° und n_D^{20} 1.5068 (Lit.^{68,70} Sdp.₂₀ 74-79°, n_D^{25} 1.5081), das gaschromatographisch rein war und dessen kernmagnetische Resonanzsignale mit der Struktur im Einklang stand.



Kernmagnetisches Resonanzspektrum von 2-Benzyl-buten-1 bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerer Standard (30-proz. in CCl₄)

3.075 mg Subst.	10.200 mg CO ₂	2.680 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄	146.2	Ber. 90.35 C 9.65 H
		Gef. 90.52 C 9.75 H

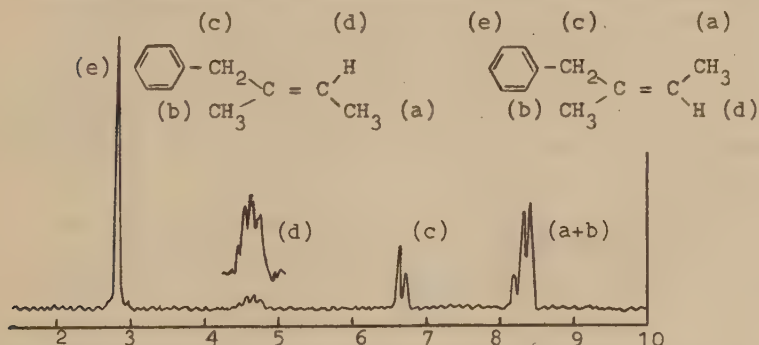
4. 2-Benzyl-buten-2 (cis/trans)^{68, 70}

In einem Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Kühler und Tropftrichter versehen war, wurden in einer N₂-Atmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluß zur Lsg. von 55.6 g Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid^{71,72} (0.15 Mol, Schmp. 202-205°) und 20.1 g Benzyl-methylketon (0.15 Mol, Sdp.₁₆ 98.5-99.5°, n_D^{20} 1.5170) in 200 ccm abs. Methanol innerhalb 15 Min. 0.15 Mol Natriummethylat in 150 ccm abs. Methanol eingetropft. Die orange Lsg. wurde 2 Stdn. bei 50° und 6 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach Abdestillieren des

Lsg. blieb eine hochviskose Lsg. übrig, die mit einem NaBr-Bodenkörper versetzt war. Dieser Rückstand wurde sechsmal mit je 50 ccm Petroläther (40-60°) bei 0° extrahiert. Die mit MgSO_4 getrockneten Petrolätherauszüge wurden am Rotationsverdampfer vom Lsgm. befreit, wobei 9.22 g Rohprodukt zurückblieben. Da IR-Spektrum und Gaschromatogramm noch Verunreinigung durch Benzyl-methyl-keton anzeigten, wurde an einer neutralen Al_2O_3 -WOELM Säule in Petroläther (40-60°) chromatographiert. Aus 400 ccm Eluat wurden 2.87 g Kohlenwasserstoff (13.1 % d.Th.) gewonnen, dessen Fraktionierung 1.64 g (7.5 % d.Th.) mit Sdp.₁₅ 85.0-85.5° und n_D^{20} 1.5117 (Lit.⁶⁸ Sdp.₁₁ 73-87°, n_D^{24} 1.5089) lieferte. IR-Spektrum: 1600, 835 und 777 cm^{-1}

3.030 mg Subst.	10.050 mg CO_2	2.660 mg H_2O
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$	146.2	Ber. 90.35 C 9.65 H
		Gef. 90.51 C 9.82 H

Die Auftrennung in die zu erwartenden Isomeren war gaschromatographisch an einer 6 m Flexol-Stahlsäule bei 170° und 2.5 atm. H_2 -Trärgas nicht möglich. Aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum läßt sich durch das Auftreten von zwei Resonanzsignalen bei 6.77 und 6.68 τ für die benzylständigen Methylen-Protonen (c) ableiten, daß die beiden Isomeren etwa im Verhältnis 3:2 entstanden sind.



Kernmagnetisches Resonanzspektrum des 2-Benzyl-buten-2 (cis/trans) bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerem Standard (20-proz. Lösung in CCl_4)

5. 2-Methyl-1-phenyl-buten-1⁶⁸

a) 2-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid⁷¹

wurde durch 45-stdg. Kochen von 65.5 g Triphenylphosphin (0.25 Mol) und 43.0 g 2-Butylbromid (0.31 Mol) in einem Ölbad von 130-145° bzw. im Bombenrohr bei 110-120° dargestellt. Nach Auswaschen mit abs. Benzol war das Rohprodukt analysenrein mit Schmp. 225-227°. Weder Umkristallisieren aus Wasser, noch aus Äthanol bewährte sich.

3.070 mg Subst.	7.420 mg CO ₂	1.650 H ₂ O
C ₂₂ H ₂₄ BrP 399.3	Ber. 66.17 C	6.06 H
	Gef. 65.96 C	6.01 H

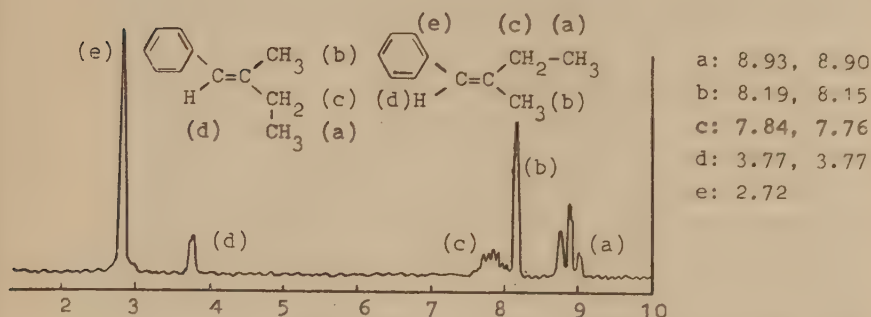
b) 2-Methyl-1-phenyl-buten-1

10.4 g 2-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid in 50 ccm abs. Methanol gelöst und 2.4 ccm Benzaldehyd (26 mMol) wurden innerhalb 5 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß in einer N₂-Atmosphäre mit 26 mMol Natrium-methylat in 25 ccm abs. Methanol versetzt. Nach 6 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde das Lsgm. am Rotationsverdampfer abgezogen und der orangebraune Rückstand mit Petroläther (40-60°) bei 0° ausgezogen. 1.4 g Rohprodukt wurden an einer Al₂O₃-Säule in Petroläther chromatographiert, um IR-spektroskopisch und gaschromatographisch nachgewiesenen Benzaldehyd zu entfernen. Es wurden 590 mg einer farblosen Flüssigkeit (15 % d.Th.) erhalten, die sich laut Gaschromatogramm aus 2 Komponenten im Verhältnis 3:2 zusammensetzten. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1650 und 1600 cm⁻¹. Eine aus einem Mikrokölbchen dest. Probe lieferte folgende Analysenwerte:

2.290 mg Subst.	7.620 mg CO ₂	2.010 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ 146.2	Ber. 90.35 C	9.65 H
	Gef. 90.80 C	9.82 H

Das Auftreten von jeweils übereinandergelagerten Signalen

im kernmagnetischen Resonanz-Spektrum, das bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerem Standard in CCl_4 aufgenommen wurde, spricht dafür, daß es sich um die beiden cis/trans Isomeren handelt. Aus dem Verhältnis von etwa 3:2 ergibt sich das gleiche Produktverhältnis.



Kernmagnetisches Resonanzspektrum des Isomeren-Gemisches von 2-Methyl-1-phenyl-buten-1 bei 60 MHz und Tetramethylsilan als innerer Standard

6. 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan¹⁴²

Zu einer Mischung aus 13.7 g SIMMONS-Zink-Kupfer-Katalysator¹⁴³, 80 ccm abs. Äther und 4.6 g Jod tropfte man 48.2 g frisch destilliertes Methylenjodid (Sdp.₁₁ 63.0-63.5°) derart rasch ein, daß die Lsg. unter Rückfluß kochte. Nach 30 Min. Kochen ließ man 14.6 g (0.12 Mol) α -Methylstyrol¹⁴⁴ mit Sdp.₁₁ 52.5-53°, n_D^{20} 1.5378 (Lit.¹⁴⁴ Sdp.₁₈ 61-62°, n_D^{24} 1.5311) innerhalb 40 Min. zutropfen und das Reaktionsgemisch weitere 46 Stdn. unter Rückfluß kochen. Nach Filtrieren und Extrahieren des Rückstandes mit Äther wurde mit 2 n Salzsäure, 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lsgm. abdestilliert. Die Destillation des Rohproduktes ergab 10.1 g einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp.₁₁ 54-59°, die laut Gaschromatogramm zu 46 % aus α -Methylstyrol und 54 % aus

1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan (35 % d.Th.) bestand. Nach Bromierung des Olefins mit 6-proz. Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°, Waschen mit Natriumhydrogensulfit-Lösung, Wasser und Trocknen mit MgSO_4 wurde das Lsgm. abgedampft. 2.3 g 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan mit n_D^{20} 1.5159 destillierten bei 22-23°/0.15 Torr (Lit. 145 n_D^{20} 1.5156). Das IR-Spektrum war mit dem publizierten 145 identisch und zeigte die typische Bande für Cyclopropan bei 1015 cm^{-1} .

7. α,α -Dimethyl-hydrozimtsäure 152

α,α -Dimethyl-hydrozimtsäureamid 152 wurde einmal durch HALLER-Spaltung 151 von Phenyl-pivalophenon 151 (Sdp. $_{12-14}$ 172-177°) mit Natriumamid in siedendem Toluol in 46-proz. Ausbeute mit Schmp. 61-63° (Lit. 152 Schmp. 62-63°) erhalten. Die Diazotierung desselben lieferte in 36-proz. Ausbeute α,α -Dimethyl-hydrozimtsäure mit Schmp. 58.5-59.5° (aus Petroläther 40-80°, Lit. 152 Schmp. 57°). Zum anderen Mal führte die HALLER-Spaltung von 2.2-Dimethylindanon-1 153 (Schmp. 45-47°) mit Natriumamid in siedendem Toluol in 61 % d.Th. zum α,α -Dimethyl-hydrozimtsäureamid. Dieses wurde durch Diazotierung in 67.4 % d.Th. in die α,α -Dimethyl-hydrozimtsäure Schmp. 58.5-59.5° (Petroläther) übergeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

a) Bei der peroxydkatalysierten Decarboxylierung von D(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd konnte durch den Verlust der optischen Aktivität in dem neben anderen Kohlenwasserstoffen zu 70 % entstehenden 2-Benzyl-butan kein Hinweis für das Auftreten einer, dem Phenoniumion analogen, verbrückten Radikalzwischenstufe gefunden werden. Vielmehr wird das umgelagerte, rasch racemisierende 2-Benzyl-butyl(2)radikal genauso vollständig durchlaufen, wie das nicht umgelagerte 2-Phenyl-2-methyl-butyl-radikal.

Die bei der Decarboxylierung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd auftretenden, auswahlfähigen, freien 2-Methyl-2-phenyl-butylradikale befinden sich in einem Konkurrenzsystem zwischen der unimolekularen Phenylwanderung zum 2-Benzyl-butyl(2)radikal und dem bimolekularen Wasserstoffentzug zum Kohlenwasserstoff, dessen Konkurrenzkonstante $r = 6.3 \pm 0.7$ bestimmt wurde. Der Vergleich mit derselben Konstante $r = 2.76$ bei der Decarboxylierung von β -Phenylisovaleraldehyd erlaubt Aussagen über die unterschiedliche Wanderungstendenz des Phenylrestes im 2-Methyl-2-phenyl-butylradikal und 2-Methyl-2-phenyl-propylradikal. Die Isomerisierung des 2-Methyl-2-phenyl-butylradikals verläuft um den Faktor 2.2 bis 2.5 mal rascher als die des 2-Methyl-2-phenyl-propylradikals. Diese Beschleunigung der Phenylwanderung ist auf die Zunahme der Pressung der Wirkungsradien am 2-Methyl-2-phenyl-butylradikal im Vergleich zum 2-Methyl-2-phenyl-propylradikal zurückzuführen. Der Unterschied in der Wanderungstendenz des Phenylrestes ist vorwiegend auf einen sterischen Faktor zurückzuführen.

b) Die Substituentenabhängigkeit der 1.2-Umlagerung substituierter Phenylreste am Neophylsystem wurde in der KHARASCH-Reaktion zwischen substituierten Neophylchloriden, Äthylmagnesiumbromid und Kobalt(II)chlorid quantitativ mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht. Die Ergebnisse dieser

Messungen bei der KHARASCH-Reaktion, zusammen mit den entsprechenden Werten der peroxydkatalysierten Decarbonylierung der β -Aryl-isovaleraldehyde, sowie der Thermolyse von β -Aryl-per-isovaleriansäure-tert.-butylester, beweisen die Existenz der Neophylradikale als echten, zwischen Umlagerung und H-Entzug auswahlfähigen Zwischenstufen bei allen drei Reaktionen. Es wurde somit der eindeutige Beweis geliefert, daß die KHARASCH-Reaktion einem radikalischen Mechanismus gehorcht.

c) Die bei der Hydrolyse von β -Aryl-isobutyl-magnesiumchloriden zu 1-6 % auftretenden Nebenprodukte (3) bis (5) entstehen durch Umlagerung des bei der Grignard-Bildung auftretenden Neophylradikals (6) in das 2-Benzyl-propyl(2)-radikal (7). Es konnte sowohl die KHARASCH-Reaktion als auch eine Carbanionen- oder Carben-Isomerisierung als Quelle der Nebenprodukte ausgeschlossen werden. Die Umlagerung erfolgte somit während der radikalisch verlaufenden Bildung von β -Aryl-isobutyl-magnesiumchlorid, was durch das Auftreten der Dimeren, an denen auch die umgelagerten Radikale (7) beteiligt sind und den geringen Substituenteneffekt gestützt wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1. s. z.B. G.W.WHELAND, "Advanced Organic Chemistry", Chapt. 12, John Wiley and Sons, Inc., New York, 3rd Edition, 1960
2. s. z.B. D.J.CRAM in M.S.NEWMAN's "Steric Effects in Organic Chemistry", S. 249 ff., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956
3. s. z.B. E.S.GOULD, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", S. 561 ff., Henry Holt and Company, New York, 1959
4. D.J.CRAM, J.Amer.chem.Soc. 71, 3863 (1949); 74, 2129 (1952); s. z.B. J.HINE, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, S. 294 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1960
5. H.WIELAND, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 2550 (1911)
6. P.D.BARTLETT und J.D.COTMAN, JR., J.Amer.chem.Soc. 72, 3095 (1950)
7. M.S.KHARASCH, A.C.POSHKUS, A.FONO und W.NUDENBERG, J.org.Chemistry 16, 1458 (1951)
8. P.D.BARTLETT, J.Amer.chem.Soc. 72, 3095 (1950)
9. W.H.URRY und M.S.KHARASCH, J.Amer.chem.Soc. 66, 1438 (1944)
10. W.H.URRY und N.NICOLAIDES, J.Amer.chem.Soc. 74, 5163 (1952)
11. W.B.SMITH und J.D.ANDERSON, ebenda 82, 656 (1960)
12. S.WINSTEIN und F.H.SEUBOLD, JR., ebenda 69, 2916 (1947)
13. D.Y.CURTIN und M.J.HURWITZ, ebenda 74, 5381 (1952)
14. F.H.SEUBOLD, JR., ebenda 75, 2532 (1953)
15. J.W.WILT und H.PHILIP, J.org.Chemistry 24, 441 (1959), 25, 891 (1960)
16. D.Y.CURTIN und J.C.KAUER, ebenda 25, 880 (1960)
17. L.H.SLAUGH, J.Amer.chem.Soc. 81, 2262 (1959)
18. J.W.WILT und C.A. SCHNEIDER, J.org.Chemistry 26, 4196 (1961)
19. C.RÜCHARDT und R.HECHT, Tetrahedron Letters (London) 21, 957 (1962); 21, 961 (1962); R.HECHT, Dissertation, Universität München, 1963
20. J.D.BACKHURST, E.D.HUGHES und C.INGOLD, J.chem.Soc. (London) 1959, 2742

21. H.C.DUFFIN, E.D.HUGHES und C.INGOLD, ebenda 1959, 2734
22. C.G.OVERBERGER und H.GAINER, J.Amer.chem.Soc. 80, 4561 (1958)
23. R.KH.FREIDLINA, V.N.KNOST und M.YA.KHAROLINA, Russ. Chem. Reviews 31, 1 (1962)
24. J.A.BERSON, C.J.OLSEN und J.S.WALIA, J.Amer.chem.Soc. 82, 5000 (1960); 84, 3337 (1962)
25. P.S.SKELL, R.D.ALLEN und N.D.GILMOUR, ebenda 83, 504 (1961)
26. A.N.NESMEYANOV und R.KH.FREIDLINA, Tetrah. 1, 241 (1957)
27. A.N.NESMEYANOV, R.KH.FREIDLINA und L.J.ZAHARKIN, Quart. Reviews 10, 330 (1956)
28. Bezüglich Ausnahmen vgl. Lit. 11 und 17,18
29. F.C.WHITMORE, A.H.POPKIN, H.I.BERNSTEIN und J.P.WILKINS, J.Amer.chem.Soc. 63, 124 (1941)
30. F.H.SEUBOLD, JR., ebenda 76, 3732 (1954)
31. O.A.REUTOV und T.N.SHATKINA, Tetrah. 18, 305 (1962)
32. H.BREDERVELD und E.C.KOOYMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 297 (1957)
33. E.REID und R.FORTENBAUGH, J.org.Chemistry 16, 33 (1951)
34. S.WINSTEIN, R.HECK, S.LAPPORTE und R.BAIRD, Experientia (Basel) 12, 135 (1956)
35. Ausnahme vgl. J.C.MARTIN und W.G.BENTRUDE, Chem.and Ind. 1959, 192; J.Amer.chem.Soc. 84, 1561 (1962)
36. M.M.MARTIN, J.Amer.chem.Soc. 84, 1986 (1962) und dort zitierte Literatur
37. M.S.KHARASCH und H.C.BROWN, ebenda 61, 2142 (1939)
38. C.RÜCHARDT, ChemBer. 94, 2599 (1961)
39. C.RÜCHARDT, Chem.Ber. 94, 2609 (1961)
40. C.RÜCHARDT und S.EICHLER, Chem.Ber. 95, 1921 (1962)
41. E.L.ELIEL, "Stereochemistry of Carbon Compounds", S 380, McGraw-Hill Book Company, Inc., London, 1962
42. G.HERZBERG und J.SHOOSMITH, Canad. J. Phys. 34, 523 (1956); G.HERZBERG, Ann. Reviews Phys.Chem. 9, 327 (1958)
43. H.C.BROWN, M.S.KHARASCH und T.H.CHAO, J.Amer.chem.Soc. 62, 3435 (1940)
44. E.L.ELIEL, P.H.WILKEN, F.T.FANG und S.H.WILEN, ebenda 80, 3303 (1958)
45. W.v.E.DOERING, M.FABER, M.SPRECHER und K.B.WIBERG, ebenda 74, 3000 (1952)

46. H.J.DAUBEN und L.L.McCOY, ebenda 81, 5404 (1959)
47. O.NEUNHOFER und H.HAASE, Chem.Ber. 91, 1801 (1958)
48. M.S.KHARASCH, F.ENGELMANN und W.H.URRY, J.Amer.chem. Soc. 65, 2428 (1943)
49. H.H.WASSERMANN und N.E.AUBREY, ebenda 78, 1726 (1956)
50. M.S.KHARASCH, J.KUDERNA und W.NUDENBERG, J.org.Chemistry 19, 1283 (1954)
51. F.D.GREENE, J.Amer.chem.Soc. 77, 4869 (1955)
52. D.F.DeTAR und C.WEIS, ebenda 79, 3045 (1957)
53. P.D.BARTLETT und R.E.PINCOCK, J.Amer.chem.Soc. 84, 2445 (1962); M.M.MARTIN und DON C. De JONGH, ebenda 84, 3526 (1962)
54. F.WEYGAND, G.EBERHARD, H.LINDEN, F.SCHAFER und I.EIGEN, Angew. Chem. 65, 525 (1953)
55. H.C.BROWN und R.F.Mc.FARIN, J.Amer.chem.Soc. 80, 5372 (1958); H.C.BROWN und B.C.SUBBA, ebenda 80, 5377 (1958)
56. E.S.WALLIS und P.I.BOWMAN, J.org.Chemistry 1, 383 (1936)
57. J.K.INGLIS, J.chem.Soc.(London) 99, 538 (1911)
58. J.F.LANE, E.S.WILLENZ, A.WEISSBERGER und E.S.WALLIS, J.org.Chemistry 5, 276 (1940)
59. idem, J.org.Chemistry 6, 443 (1941)
60. F.S.PROUT, E.P.-Y.HUANG, R.J.HARTUNG und C.J.KORPICS, J.Amer.chem.Soc. 76, 1911 (1962)
61. J.F.LANE und E.S.WALLIS, J.Amer.chem.Soc. 63, 1674 (1941)
62. L.HORNER, E.SPIETSCHKA und A.GROSS, Liebigs Ann.Chem. 573, 17 (1951); L.HORNER und E.SPIETSCHKA, Chem.Ber. 85, 225 (1952)
63. K.B.WIBERG und T.W.HUTTON, J.Amer.chem.Soc. 78, 1640 (1956)
64. K.J.SAX und W.BERGMANN, ebenda 77, 1910 (1955)
65. P.D.BARTLETT und C.RÜCHARDT, ebenda 82, 1756 (1960)
66. R.L.LETSINGER, ebenda 70, 406 (1948)
67. J.W.E.GLATTFIELD und C.N.CAMERON, ebenda 49, 1043 (1927)
68. P.WARRICK,JR. und W.H.SAUNDERS,Jr., ebenda 84, 4095 (1962)
69. E.PRATT und D.KUBLER, ebenda 76, 52 (1954)
70. J.W.CORNFORTH, R.H.CORNFORTH und K.K.MATTHEW, J.chem. Soc. (London) 1959, 112

71. F. BOHLMANN, Chem. Ber. 88, 1755 (1955); G. WITTIG und D. WITTENBERG, Liebigs Ann. Chem. 609, 1 (1957)
72. F. BOHLMANN, Chem. Ber. 90, 1519 (1957)
73. E. L. ELIEL, "Stereochemistry of Carbon Compounds", S. 199 ff., McGraw-Hill Book Company, Inc., London, 1962
74. M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", S. 116, Prentice Hall, Inc., New York, 1954
75. M. S. KHARASCH und E. K. FIELDS, J. Amer. chem. Soc. 63, 2316 (1941)
76. M. S. KHARASCH und W. H. URRY, J. org. Chemistry 13, 101 (1948)
77. R. O. C. NORMAN und W. A. WATERS, J. chem. Soc. (London) 1957, 950
78. M. S. KHARASCH und M. KLEIMAN, J. Amer. chem. Soc. 65, 491 (1943)
79. M. S. KHARASCH, R. D. MULLY und W. NUDBERG, J. org. Chemistry 19, 1477 (1954)
80. H. ZEISS, Angew. Chem. 73, 660 (1961)
81. H. FELKIN, Bull. Soc. chim. France (5) 18, 347 (1951); idem, Chem. Week 70, 34 (1952; vgl. N. G. GAYLORD, "Reduction with Complex Metal-Hydrides" S. 9, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956
82. A. L. WILDS und W. B. McCORMACK, J. org. Chemistry 14, 45 (1949)
83. T. L. CHU und J. V. FRIEL, J. Amer. chem. Soc. 77, 5838 (1955)
84. W. B. SMITH, J. org. Chemistry 24, 703 (1959)
85. F. W. FREY, ebenda 26, 5187 (1961)
86. H. H. SCHLUBACH und E. C. GOES, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2889 (1922); E. MÜLLER und W. KIEDAISCH, Liebigs Ann. Chem. 632, 28 (1960)
87. M. TSUTSUI, Chem. Engng. News 11. Juni 1962, S. 39
88. W. B. SMITH, J. org. Chemistry 26, 4206 (1961)
89. M. TSUTSUI, Abstr. 139th Meeting of the Amer. Chem. Soc. März 1961, St. Louis; M. TSUTSUI und H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. 83, 825 (1961)
90. L. H. SLAUGH, J. Amer. chem. Soc. 83, 2734 (1961)
91. M. S. KHARASCH, L. BIRITZ, W. NUDBERG, A. BHATTACHARYA und N. C. YANG, J. Amer. chem. Soc. 83, 3229 (1961); M. S. KHARASCH, M. WEINER, W. NUDBERG, A. BHATTACHARYA, I. T. WANG und N. C. YANG, ebenda 83
92. R. HECK und S. WINSTEIN, ebenda 79, 3432 (1957)

93. N.KONDYREW und D.FOMIN, J.Russ.Phys.chem.Soc. 47, 190 (1915)
94. vgl. H.TRAUTWEIN, Diplomarbeit Universität München 1962
95. F.A.COTTON, Chem.Reviews 55, 551 (1955)
96. D.L.INGLES und J.B.POLYA, J.chem.Soc.(London) 1949, 2230
97. H.E.ZIMMERMANN und A.ZWEIG, J.Amer.chem.Soc. 83, 1196 (1961)
E.GROVENSTEIN und L.P.WILLIAMS, ebenda 83, 2537 (1961)
M.S.SILVER, P.R.SHAFFER, J.E.NORDLANDER, C.RÜCHARDT und
J.D.ROBERTS, ebenda 82, 2646 (1960)
98. M.S.KHARASCH, D.W.LEWIS und W.B.REYNOLDS, ebenda 65, 493 (1943)
99. R.KAISER, "Chromatographie in der Gasphase" I, Biblio-
graphisches Institut, Mannheim, 1960;
E.BAYER, "Gaschromatographie", S.47-48, Springer Verlag,
Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1959
100. D.J.CRAM in M.S.NEWMAN, "Steric Effects in Organic
Chemistry", S.266, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956
101. R.HUISGEN und C.RÜCHARDT, Liebigs Ann. 601, 1 (1956)
102. F.C.WHITMORE, C.A.WEISGERBER und A.C.SHABICA,Jr., J.Amer.
chem.Soc. 65, 1469 (1943)
103. H.PHILIP und J.KEATING, Tetrahedron Letters (London)
15, 532 (1961)
104. P.S.SKELL und A.P.KRAPCHO, J.Amer.chem.Soc. 83, 754 (1961)
105. L.FRIEDMAN und J.G.BERGER, J.Amer.chem.Soc. 83, 492 (1961)
106. G.F.WRIGHT in M.S.NEWMAN's "Steric Effects in Organic
Chemistry" Kap. 8, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956
107. G.E.COATES, Organo-metallic-Compounds, S.46 ff., Methuen
and Co., Ltd., London 1960
108. H.L.COHEN und G.F.WRIGHT, J.org.Chemistry 18, 432 (1953)
109. v.BRUN, J.chim.phys. 36, 147 (1939)
110. P.JOLIBOIS, C.R.hebd.seances Acad. Sci. 155, 353 (1912)
111. W.SCHLENK und W.SCHLENK, JR., Ber.dtsch.chem.Ges.
62, 920 (1929)
112. W.E.PEARSON, J.Amer.chem.Soc. 64, 2865 (1942)
113. R.E.DESSY, G.S.HANDLER, J.H.WOTIZ und C.A.HOLLINGSWORTH,
ebenda 79, 3476 (1957)
114. R.E.DESSY, J.H.WOTIZ und C.A.HOLLINGSWORTH, ebenda 79,
358 (1957)
115. R.E.DESSY und G.S.HANDLER, ebenda 80, 5824 (1958)
116. R.E.DESSY und R.M.JONES, J.org.Chemistry 24, 1685 (1959)
117. R.E.DESSY, J.org.Chemistry 25, 2260 (1960)
118. T.T.TSAI, W.E.McEWEN und J.KLEINBERG, ebenda 26, 318 (1961)

119. M.GOMBERG und W.E.BACHMAN, J.Amer.chem.Soc. 49, 236 (1927)
120. H.GILMAN und R.E.FOTHERGILL, ebenda 50, 3334 (1928)
121. H.GILMAN und J.E.KIRBY, ebenda 51, 1571 (1929)
122. H.M.WALBORSKY und A.E.YOUNG, ebenda 83, 2595 (1961)
123. H.ROSS und W.ZEIL, Angew. Chem. 73, 759 (1961)
124. E.C.ASHEY und W.E.BECKER, J.Amer.chem.Soc. 85, 118 (1963)
125. G.D.STUCKY und R.E.RUNDLE, ebenda 85, 1002 (1963)
126. B.BERLINER und F.J.BONDHUS, ebenda 68, 2355 (1946)
127. M.E.BOEDTKER, Bull.Soc.chim.France (3) 35, 827 (1906)
M.LERER und C.FABRE, Bull.Soc.chim.France (5) 1956, 198
128. J.F.NORRIS und A.W.OLMSTED in Org. Syntheses I, 144 (1947)
129. W.T.SMITH und J.T.SELLAS in Org. Syntheses 32, 90 (1952)
130. D.J.CRAM und J.D.KNIGHT, J.Amer.chem.Soc. 74, 5835 (1952)
131. D.J.CRAM und J.ALLINGER, J.Amer.chem.Soc. 76, 4516 (1954)
132. D.J.CRAM, ebenda 74, 2149 (1952)
133. D.J.CRAM, A.LANGEMANN, J.ALLINGER und K.R.KOPECKY,
ebenda 81, 5740 (1959)
134. A.L.WILDS und A.L.MEADER, J.org.Chemistry 13, 763 (1948)
135. H.C.BROWN und A.TSUKAMOTO, J.Amer.chem.Soc. 83, 4549 (1961)
136. G.F.WOODS, F.L.HEYING, L.H.SCHWARTZMAN, S.M.GRENELL,
W.F.GASSER, E.W.ROWE und N.C.BOLGIANO, J.org.Chemistry
19, 1290 (1954)
137. P.S.SKELL, D.L.TULEEN und P.D.READIO, J.Amer.chem.Soc.
85, 2849 (1963)
138. C.D.NENITZESCU, I.NECSOIU, A.GLATZ und M.ZALMAN,
Chem.Ber. 92, 10 (1959)
139. W.H.HARTUNG und R.SIMONOFF, Org. Reactions 7, 263, J.WILEY
and Sons, Inc., London 1953, vgl. C.A. 47, 2716 (1953)
140. D.J.CRAM, J.chem.Soc. (London) 71, 3863 (1949)
141. E.L.ELIEL in M.S.NEWMAN's "Steric Effects in Organic
Chemistry", S.148-149, John Wiley and Sons, Inc., New
York 1956
142. F.S.BRIDSON-JONES, G.D.BUCKLEY, L.H.CROSS und A.P.DRIVER,
J.chem.Soc. (London) 1951, 2999
143. H.E.SIMMONS und R.D.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 81, 4256 (1959);
R.S.SHANK und R.SCHECHTER, J.org.Chemistry 24, 1825 (1959)
144. F.KLAGES, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 2638 (1902)
145. R.HECK, J.CORSE, E.GRUNWALD und S.WINSTEIN,
J.Amer.chem.Soc. 79, 3278 (1957)

146. T.L.FLECHTER und M.J.NAMKUNG, Chem. and Ind. 1961, 179
147. R.C.MORRIS und V.W.BULS, Patent d. Shell-Development Co.,
US 2.724.643, Nov.22 (1955)
148. F.HEGEMANN und A.SCHÖNTAG, Z.wiss.Photogr.,Photophysik,
Photochem. 48, 170 (1953)
149. J.B.CONANT und A.H.BLATT, J.Amer.chem.Soc. 50, 551 (1928)
150. R.H.HALL, R.G.PYKE und G.F.WRIGHT, J.Amer.chem.Soc. 74,
1597 (1952)
151. N.P.BUU-HOI, J.org.Chemistry 25, 726 (1960),
L.PETIT und A.HALLER, Bull.Soc.chim.France (4), 31,
1073 (1922)
152. A.HALLER und E.BAUER, Ann.Chimie (9) 1, 5 (1914)
153. M.MOUSSERON, R.JACQUIER und H.CHRISTOL, Bull.Soc.chim.
France (5) 1957, 346

Lebenslauf

Am 26. Mai 1935 wurde ich als Sohn des Maurers Matthias Trautwein und seiner Ehefrau Katharina, geb. Dietmaier, in Bad Wörishofen geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Grundschule trat ich im Oktober 1945 in die Oberrealschule Landsberg/Lech ein, wo ich im Juli 1954 die Reifeprüfung ablegte. Danach arbeitete ich bis zum Beginn meines Studiums als Military Pay Clerk bei der Air Force of the USA, Landsberg Air Force Base.

Im Sommersemester 1955 immatrikulierte ich mich an der Universität München für Chemie. Nach Ablegung der Diplom-Chemiker-Vorprüfung im September 1958 und der mündlichen Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Oktober 1960 fertigte ich bis Februar 1962 unter Herrn Priv.-Doz. Dr. Christoph Rüchardt meine Diplom- und anschließend meine Doktorarbeit an.

